



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年10月19日

出願番号

Application Number:

特願2001-321448

出願人

Applicant(s):

株式会社東芝

2001年11月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3099091

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000102472

【提出日】 平成13年10月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明の名称】 半導体装置の製造方法

【請求項の数】 16

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

【氏名】 島田 美代子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

【氏名】 松山 日出人

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

【氏名】 中田 鍊平

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

【氏名】 蓮沼 正彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

【氏名】 宮島 秀史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝マ

イクロエレクトロニクスセンター内

【氏名】 奥村 勝弥

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

【氏名】 早坂 伸夫

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-320680

【出願日】 平成12年10月20日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 98182

【出願日】 平成13年 3月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705037

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被処理基板を用意する工程と、

前記被処理基板上に絶縁膜を形成する工程とを有し、

前記絶縁膜を形成する工程は、前記被処理基板上に前記絶縁膜を構成する物質の前駆体もしくは該物質を含む絶縁膜原料を塗布する工程と、反応容器内で前記被処理基板を加熱しながら、前記絶縁膜原料に電子線を照射し、前記絶縁膜原料を硬化する工程であって、前記絶縁膜原料に前記電子線が照射されているときに、前記反応容器内の圧力、前記被処理基板の温度、前記被処理基板が曝露されるガス種、前記反応容器内に導入されるガスの流量、前記被処理基板の位置、および前記被処理基板に単位時間当たりに入射する電子の量のうちの少なくとも一つを変動させる工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

前記反応容器内の圧力を 0 T o r r より大きく 4 0 0 T o r r 以下の範囲で変動させることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記被処理基板の温度を 2 0 0 ℃ 以上 5 0 0 ℃ 以下の範囲で変動させることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

前記被処理基板が曝露されるガス種の変動を、酸素濃度が 1 0 0 p p m 以下の窒素ガス、希ガス、還元ガス、およびこれらの混合ガスのうちで変動させることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記反応容器内に導入される、前記被処理基板が曝露されるガスの流量を、0 s l m よりも大きく 2 5 s l m 以下の範囲で変動させることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記被処理基板の位置を、前記電子線を発生する電子線発生部からの距離が 5 0 m m 以上 1 2 0 m m 以下の範囲で変動させることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

前記被処理基板に単位時間あたりに入射する電子の量を、 $4 \mu C / c m^2 \cdot s$ e c 以上 $1 0 \mu C / c m^2 \cdot s$ e c 以下の範囲で変動させることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

前記絶縁膜原料を硬化する工程の前に前記反応容器内で行われる前熱処理および前記絶縁膜原料を硬化する工程の後に前記反応容器内で行われる後熱処理の少なくとも一方をさらに含み、かつ前記前熱処理および前記後熱処理の少なくとも一方が行われているときに、前記反応容器内の圧力、前記被処理基板の温度、前記被処理基板が曝露されるガス種、前記反応容器内に導入されるガスの流量、および前記被処理基板の位置のうちの少なくとも一つを変動させることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

前記前熱処理および前記後熱処理の少なくとも一方が行われているときの、前記反応容器内の圧力を、0 T o r r より大きく 4 0 0 T o r r 以下の範囲で変動させることを特徴とする請求項 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 0】

前記前処理工程および後熱処理工程の少なくとも一方が行われているときの、前記被処理基板の温度を、2 0 0 ° C 以上 5 0 0 ° C 以下の範囲で変動させることを特徴とする請求項 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 1】

前記前熱処理および前記後熱処理の少なくとも一方が行われているときの、前記被処理基板が曝露されるガス種の変動を、酸素濃度が 1 0 0 p p m 以下の窒素ガス、希ガス、還元ガスおよびこれらの混合ガスのうちで変動させることを特徴とする請求項 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 2】

前記前熱処理および前記後熱処理の少なくとも一方が行われているときの、前記反応容器内に導入される、前記被処理基板が曝露されるガスの流量を、0 s l mよりも大きく2 5 s l m以下の範囲で変動させることを特徴とする請求項 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 3】

前記前熱処理および前記後熱処理の少なくとも一方が行われているときの、前記被処理基板の位置を、前記電子線を発生する電子線発生部からの距離が5 0 m m以上1 2 0 m m以下の範囲で変動させることを特徴とする請求項 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 4】

前記絶縁膜は、有機シリコン酸化膜であることを特徴とする請求項 1 または 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 5】

前記絶縁膜は、ポリメチルシロキサン膜であることを特徴とする請求項 1 または 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 6】

前記絶縁膜の表面にC uを主成分とする配線を埋め込む工程をさらに有することを特徴とする請求項 1 または 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造方法に係わり、特に塗布法によって形成される絶縁膜を有する半導体装置の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体素子の微細化によって配線寸法が小さくなるのに伴い、配線間容量が増加してきている。近年、この種の配線間容量の増加がデバイスの動作速度に大きな影響を与えるようになってきている。

【0 0 0 3】

従来より、半導体装置の層間絶縁膜として、熱CVDやプラズマCVDにより形成されたシリコン酸化膜が用いられている。しかし、近年、配線間容量を低減するために、有機シリコン酸化膜あるいはシリコンを含まない有機膜などの低誘電率膜を、層間絶縁膜に適用することが要求されている。

【0004】

従来のプラズマCVDにより得られる一般的なシリコン酸化膜 (P-SiO_2) の比誘電率は4.1程度である。また、これにフッ素 (F) を添加して低誘電率化して得られたシリコン酸化膜 (FSG膜) の比誘電率は3.3である。これが、熱CVDやプラズマCVDにより形成された絶縁膜の比誘電率の低さの限界であった。

【0005】

これに対し、上記有機シリコン酸化膜などの低誘電率膜を用いることによって、比誘電率が2.4-2.8程度の層間絶縁膜を実現できる。しかし、これらの低誘電率膜の実用化には多々の問題があるのが現状である。その内の重大な問題点の一つとして、膜の機械的強度が低いことがあげられる。膜の機械的強度が低いと、成膜中および成膜後において膜にクラックが生じたり、あるいはCMPプロセス中で膜の剥離が発生する。クラックや剥離が発生すると、信頼性の高い配線を作ることが困難になる。

【0006】

有機シリコン酸化膜等の低誘電率膜のほとんどは、塗布を用いた方法によって形成される。上記方法は、例えば低誘電率膜を構成する物質の前駆体を溶媒に溶解させたワニスと呼ばれる液状原料を基板上に塗布し、その後、液状原料を加熱して溶媒の揮発と前駆体の架橋を行うというものである。なお、ここで、前駆体とは着目する生成物の前の段階にある一連の物質を指す。

【0007】

次に、従来の塗布法による絶縁膜の形成方法のシーケンスを、ポリメチルシロキサン膜 (有機シリコン酸化膜) を例にとって具体的に以下に述べる。上記形成方法の概要は、以下の通りである (工程a-c)。

【0008】

工程 a : ワニスの塗布

工程 b : 約 8 0 - 2 0 0 °C、約 1 分間の加熱処理。

工程 c : 約 4 0 0 - 4 5 0 °C、約 3 0 - 6 0 分間の加熱処理。

【 0 0 0 9 】

上記形成方法についてより詳細に説明する。まず、被処理基板上に、溶媒にポリメチルシロキサンを溶解させたワニスを、コーターを用いてスピンコート法により塗布し、塗布膜を形成する（工程 a）。次に、上記被処理基板を 8 0 - 2 0 0 °C の温度で約 1 分間加熱する（工程 b）。最後に、上記被処理基板を 4 0 0 - 4 5 0 °C の温度で 3 0 分間加熱し（工程 c）、ポリメチルシロキサン膜が得られる。

【 0 0 1 0 】

上記シーケンス（工程 a - c）において、工程 b は溶媒揮発により膜材料を固定化する処理、そして工程 c がポリメチルシロキサン分子間の架橋を形成する処理をそれぞれ担っている。

【 0 0 1 1 】

上記形成方法によって形成されたポリメチルシロキサン膜の特性を以下に述べる。

【 0 0 1 2 】

一般的にこのような絶縁膜は低誘電率ではあるが、密度が低く、かつ（または）空孔度が高い。そのため、ポリメチルシロキサン膜は、機械的強度が低いという欠点を持っている。

【 0 0 1 3 】

さらに、このような機械的強度が低い絶縁膜を上記のような方法で形成した場合には、ある一定以上の厚さでクラックが生じるという問題が起こる。クラックを発生しない限界の厚さを耐クラック膜厚と言う。

【 0 0 1 4 】

ここで、半導体装置の層間絶縁膜の特性としては、比誘電率が低いほど、かつ耐クラック膜厚が大きいほど良い。上述した従来の形成方法によって形成されたポリメチルシロキサン膜は、比誘電率が 2. 8 の時に、耐クラック膜厚が 1 2 0

0 nmである。したがって、従来の形成方法によって形成されたポリメチルシロキサン膜は、半導体装置の層間絶縁膜の特性としては十分なものではなかった。

【0015】

ここで、従来の形成方法によって形成された低誘電率のポリメチルシロキサン膜にクラックを生ぜしめる要因を以下に示す。クラックが生じる要因は、力学的強度が低い膜に対し、架橋反応の際の膜収縮による内部応力が生ずることと、膜形成時に熱ストレスが加えられることである。

【0016】

ポリメチルシロキサン膜の場合は、脱水縮合によって架橋反応が起こるため、その反応時に膜収縮が起こり、これが成膜後の膜の残留応力となる。また、熱処理による架橋反応時では、材料が熱膨張している状態で膜収縮が起こっているため、この膜を室温まで冷却した場合には降温による収縮が加わる。その結果、膜の残留応力はさらに大きくなる。これに加え、昇降温に加わっている熱ストレスが架橋欠陥や空孔度増加の原因となり、これによってもともと脆弱である膜の機械的強度はさらに弱められることになる。

【0017】

さらに最近では、塗布膜を硬化させる方法として、例えば特開平10-303190号公報に開示されているように、樹脂を塗布し、溶媒を一部揮発させ、室温程度で高いエネルギー線を塗布膜に照射して塗布膜を硬化させ、さらに塗布膜に高温の熱処理を施すという方法が提案されている。上記方法によれば、被覆性および平坦性に優れた絶縁膜が得られる。

【0018】

しかし、上記方法により、被覆性および平坦性に優れたシリカ（シリコン酸化膜）を形成するためには、165 keVもの高エネルギー線を樹脂に照射している。このような高レベルの高エネルギー線の照射により塗布膜を硬化させることはできるが、塗布膜中の前駆体の構造のネットワークを変形させることはできない。すなわち、上記方法では、塗布膜の誘電率を小さくすること、および塗布膜に所望の機械的強度を持たせることはできない。さらに、上記公報には、塗布膜の低誘電率化等についての記載およびそれを示唆する記載もない。

【 0 0 1 9 】

さらに、熱処理および電子線照射の一方のみを用いた塗布膜の形成方法は、前駆体の架橋反応が終了するまでに要する時間が長いという問題がある。例えば、前駆体の架橋反応が終了するのに、30分から1時間程度の時間を必要とする。

【 0 0 2 0 】

【発明が解決しようとする課題】

上述の如く、配線間容量を軽減するために、塗布法によって形成された低誘電率の絶縁膜が提案されている。しかしながら、従来の塗布法によって形成された低誘電率の絶縁膜は、機械的強度が不十分であるという問題がある。

【 0 0 2 1 】

本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、誘電率が低く、かつ十分な機械的強度を有する絶縁膜を備えた半導体装置およびその製造方法を提供することにある。

【 0 0 2 2 】

【課題を解決するための手段】

本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば下記の通りである。すなわち、上記目的を達成するために、本発明に係る半導体装置の製造方法は、被処理基板を用意する工程と、前記被処理基板上に絶縁膜を形成する工程とを有し、前記絶縁膜を形成する工程は、前記被処理基板上に前記絶縁膜を構成する物質の前駆体もしくは該物質を含む絶縁膜原料を塗布する工程と、反応容器内で前記被処理基板を加熱しながら、前記絶縁膜原料に電子線を照射し、前記絶縁膜原料を硬化する工程であって、前記絶縁膜原料に前記電子線が照射されているときに、前記反応容器内の圧力、前記被処理基板の温度、前記被処理基板が曝露されるガス種、前記反応容器内に導入されるガスの流量、前記被処理基板の位置、および前記被処理基板に単位時間当たりに入射する電子の量のうちの少なくとも一つを変動させる工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

本発明者等の研究によれば、前記被処理基板を加熱しながら、前記絶縁膜原料に電子線を照射している最中に、反応容器内の圧力等のパラメータを変動させる

ことによって、誘電率が低く、かつ十分な機械的強度を有する絶縁膜が得られることが明らかになった。この点については発明の実施の形態でさらに詳細に説明する。

【 0 0 2 4 】

本発明の上記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記載および添付図面によって明らかになるであろう。

【 0 0 2 5 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら本発明の実施形態を説明する。

【 0 0 2 6 】

まず、以下に述べる本実施形態の基本となる、熱処理および電子線照射処理を用いた塗布膜の形成方法について説明する。上記形成方法は、膜材料もしくはその前駆体を溶媒に溶解させた液状原料（ワニス）を基板上に塗布し、その後、基板上に塗布された液状原料を、熱処理および電子線照射処理を用いて硬化させるというものである。下記に、上記塗布膜の形成方法のシーケンスの典型的な例を2つ示す。

【 0 0 2 7 】

- 〔シーケンス1〕 工程1：塗布
- 工程2：熱処理＋電子線照射処理
- 〔シーケンス2〕 工程1：塗布
- 工程2：熱処理＋電子線照射処理
- 工程3：熱処理

次に、絶縁膜の形成に電子線照射を用いた場合の作用について述べる。膜材料に対してエネルギーを与える形態として、熱処理と比較して電子線照射には以下のような特徴がある。

【 0 0 2 8 】

まず、膜材料に対し、電子線は熱処理よりも桁違いに大きなエネルギーを与えることができる。熱処理が与えるエネルギーは高々数 e V かそれ以下なのに対し、一般的に照射処理等に用いられる電子線は、約 5 - 2 0 0 k e V のエネルギー

を持っている。

【0029】

無論、膜材料内に進入した電子線は、衝突によるカスケードを起こして2次電子やX線などを発生しながらエネルギーを損失する。そのため、電子線がもともと持っているエネルギーの全てが直接反応に関与できるわけではない。しかし、電子線が膜材料に与えることのできるエネルギーは、熱処理のそれと比べて、桁違いに大きいことには変わらない。

【0030】

電子線照射を行った場合、熱処理では不可能なエネルギーが膜材料に与えられることによって、膜材料の前駆体の架橋反応が効果的に進んだり、あるいは熱エネルギーでは切断できない分子鎖や基を切断することができる。

【0031】

電子線照射を行った場合、一般的に、分子間の架橋反応と、分子鎖の切断または基の分離とは同時に起こる。どちらがどのような割合で起こるかは材料分子の種類に依存する。さらに電子線照射と熱処理を組み合わせることにより、分子鎖の切断や基の分離が起こった場合にも、切断点が新たな架橋点となりさらに架橋が進む。

【0032】

以上のように、電子線照射を用いることで、熱処理のみでは実現できないような膜材料の分子間の架橋反応と、分子鎖の切断または基の分離とを行うことができる。

【0033】

上述した電子線照射の作用をふまえ、電子線照射を低誘電率の絶縁膜の形成に用いた場合の効果について述べる。電子線照射による架橋反応では、高エネルギーが与えられるため、架橋反応は効果的に促進される。

【0034】

さらに、電子線照射を用いることにより、低温で効果的な架橋反応が可能となる。そのため、昇降温の熱ストレスによる架橋欠陥や空孔度の増加が抑制され、機械的強度が高い膜が形成される。

【 0 0 3 5 】

また、分子構造の観点からは、電子線照射処理を用いることにより、熱処理による架橋とは異なる架橋点での架橋が可能となるため、熱処理では得られない機械的強度の高い分子構造が生成されることが考えられる。

【 0 0 3 6 】

電子線照射を用いた塗布膜の硬化に関しては、既に、例えば特表平 1 1 - 5 0 5 6 7 0 号公報には、半導体基板上の S O G 材料を硬化させる方法として、S O G 材料を約 2 5 0 ° C よりも低い温度で加熱しつつ、S O G 材料に電子ビームを照射する方法が開示されている。

【 0 0 3 7 】

また、特表平 1 1 - 5 0 6 8 7 2 号公報には、シリコンウェハ上のシロキサン等の誘電性物質を硬化させる方法として、電子ビーム照射を用いることにより、優れた誘電特性、密度、均一性などを有する膜が得られることが開示されている。

【 0 0 3 8 】

さらに、特開平 1 0 - 1 0 7 0 2 6 号公報には、HSQ (Hydrogen silsesquioxane) からなる S O G 層を常温から約 5 0 0 ° C までの温度で加熱しつつ、S O G 層を電子ビームに曝し硬化することにより、金属配線間の絶縁作用と平坦化作用を行う S O G 層のキュアリング方法が開示されている。

【 0 0 3 9 】

本実施形態では、後で詳しく述べるように、熱処理工程と電子線照射処理工程を組み合わせた絶縁膜の形成方法において、電子線照射処理工程の電子線照射時に、複数の所定のパラメータのうちの少なくとも一つを変動させる。

【 0 0 4 0 】

上記複数の所定のパラメータは、反応容器内の圧力、被処理基板の温度、前記被処理基板が曝露されるガス種、前記反応容器内に導入されるガスの流量、被処理基板の位置、および被処理基板に単位時間当たりに入射する電子の量である。

【 0 0 4 1 】

すなわち、本発明者等は、複数の所定のパラメータのうちの少なくとも一つを

変動させることにより、優れた耐クラック性を有し、加えてドライエッチング、ドライアッシング、CMP等の各プロセスにおける耐性に優れた、低誘電率の絶縁膜を容易に得られる方法を見出した。

【 0 0 4 2 】

本実施形態の方法は、このように電子線照射処理中に所定のパラメータを変動させる点で、先述した特表平 1 1 - 5 0 5 6 7 0 号公報、特表平 1 1 - 5 0 6 8 7 2 号公報、特開平 1 0 - 1 0 7 0 2 6 号公報等の開示された方法とは大きく異なっている。

【 0 0 4 3 】

さらに、以下に詳しく述べるように、電子線照射処理を行う反応容器と同一の容器内において、上記塗布膜の形成方法と連続して前熱処理および後熱処理の少なくとも一方を行っても良い。上記前熱処理および後熱処理は、複数の所定のパラメータのうちの少なくとも一つ以上の変動を伴う加熱処理である。

【 0 0 4 4 】

上記複数のパラメータは、反応容器内の圧力、被処理基板の温度、前記被処理基板が曝露されるガス種、前記反応容器内に導入される前記ガスの流量、および被処理基板の位置である。

【 0 0 4 5 】

本実施形態の方法は、このように電子線照射処理を行う反応容器と同一の容器内において、上記電子線照射処理と連続した前熱処理や後熱処理を行い、かつこれらの処理中に複数の所定のパラメータを変動させる点でも、先述した特表平 1 1 - 5 0 5 6 7 0 号公報、特表平 1 1 - 5 0 6 8 7 2 号公報、特開平 1 0 - 1 0 7 0 2 6 号公報等の開示された方法とは大きく異なっている。

【 0 0 4 6 】

電子線照射によって膜材料の分子鎖の切断や基の分離が起こり、さらに電子線照射と組み合わせて使用する熱処理によって架橋反応が促進され、電子線照射による切断や分離との関係の調整がとれる。その結果、膜材料中に機械的強度の高いネットワーク構造が生成され、低誘電率の絶縁膜のクラック耐性が向上する。

【 0 0 4 7 】

電子線照射工程においては、架橋と同時に起こっている分子鎖の切断や、基の分離が進みすぎないように、適正な線量の電子線を膜材料中に照射することが重要である。

【 0 0 4 8 】

多くの塗布材料の場合、電子線照射処理の前に熱処理を行い、溶媒揮発による膜材料の固定化を積極的に行った方が、より良好な絶縁膜を形成できることが多い。

【 0 0 4 9 】

次に図面を参照しながら実施形態を説明する。

【 0 0 5 0 】

(第 1 の実施形態)

図 1 (a) - 1 (c) は、本発明の第 1 の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面図である。

【 0 0 5 1 】

まず、図 1 (a) に示すように、素子が集積形成された半導体基板 1 の表面に下地絶縁膜 2 を形成し、次に、加熱および電子線照射を用いて、下地絶縁膜 2 上に層間絶縁膜 3 を形成する。層間絶縁膜 3 の具体的な形成方法は後で説明する。

【 0 0 5 2 】

次に、図 1 (b) に示すように、層間絶縁膜 3 の所定の箇所に、所望する大きさおよび形状からなる配線溝を形成し、周知の CMP プロセスにより、配線溝内にバリアメタル 4 および金属配線 5 を形成するとともに、層間絶縁膜 3、バリアメタル 4 および金属配線 5 の表面を平坦にする。ここでは、金属配線 5 として、Cu を主成分とする Cu 配線を使用する。

【 0 0 5 3 】

その後、図 1 (c) に示すように、表面が平坦にされた層間絶縁膜 3、バリアメタル 4 および金属配線 5 の表面上に、SiN または SiC からなるバリア絶縁膜 6 を形成する。

【 0 0 5 4 】

次に、層間絶縁膜 3 を形成する方法について具体的に説明する。上記形成方法

の概要は、以下の通りである（工程 1 - 4）。

【 0 0 5 5 】

工程 1 : スピンコート法にてワニスを半導体基板 1 上に塗布する。

工程 2 : 半導体基板 1 に 8 0 ° C 、 1 分間の熱処理を施す。

工程 3 : 半導体基板 1 に 2 0 0 ° C 、 1 分間の熱処理を施す。

工程 4 : 減圧された窒素雰囲気中で、半導体基板 1 を加熱しつつ、電子線照射処理を行い、層間絶縁膜 3 を形成する。

【 0 0 5 6 】

上記形成方法についてより詳細に説明する。まず、半導体基板 1 上の下地絶縁膜 2 の表面上に、溶媒に膜材料の前駆体としてのポリメチルシロキサンを溶解させたワニスを、コーターを用いてスピンコート法により塗布し、塗布膜を形成する（工程 1）。溶媒は、例えば P G P E（プロピレングリコールモノプロピルエーテル）である。

【 0 0 5 7 】

次に、電子線照射処理を行う反応容器と同一の容器内に設置され、8 0 ° C に保持されているホットプレート上に、半導体基板 1 を載置する。この状態を 1 分間保持することにより、8 0 ° C 、 1 分間の熱処理を上記塗布膜に施す（工程 2）。

【 0 0 5 8 】

次に、上記ホットプレート上に、半導体基板 1 を載置したまま、上記ホットプレートの温度を 2 0 0 ° C に保持する。この状態を 1 分間保持することにより、電子線照射処理を行う反応容器と同一の容器内で、2 0 0 ° C 、 1 分間の熱処理を上記塗布膜に施す（工程 3）。

【 0 0 5 9 】

上記工程 2 または工程 3 により、工程 1 で形成された塗布膜中に含まれる溶媒は除去され、塗布膜は半導体基板 1 上に固定される。

【 0 0 6 0 】

その後、反応容器内に窒素約 2 0 s l m を導入し、減圧された窒素雰囲気中で半導体基板 1 を 4 0 0 ° C に保持されたホットプレート上に載置した状態で、上記塗布膜に電子線を照射し、層間絶縁膜 3 を形成する（工程 4）。

【 0 0 6 1 】

工程 4 における電子線照射の際、本実施形態では、反応容器内の圧力を 4 0 T o r r と 6 0 T o r r の 2 段階に変動させた。すなわち、電子線照射開始から約 9 0 秒間は、反応容器内の圧力を 4 0 T o r r とし、単位時間あたりの入射電子の量（以下、照射量という。）を約 $5 \mu C / c m^2 \cdot s e c$ として電子線照射を行い、それ以降から電子線照射終了までの約 3 0 秒間は、反応容器内の圧力を 6 0 T o r r とし、照射量を約 $4 \mu C / c m^2 \cdot s e c$ として電子線照射を行った。電子線のエネルギーは 1 - 1 5 k e V とする。また、半導体基板に入射する電子の総量（以下、全照射量という）は $5 0 0 \mu C / c m^2$ とした。全照射量は上記値に限定されるものではなく、ポリメチルシロキサン膜が変質しない値であれば良い。

【 0 0 6 2 】

次に、本実施形態および以降に述べる実施形態に使用する電子線照射装置について図 2 を用いて説明する。

【 0 0 6 3 】

電子線照射処理を行う反応容器 2 1 上部には、電子線発生部 2 2 が少なくとも 1 個設置され、電子線発生部 2 2 は隔壁 2 3 により反応容器 2 1 と隔離され、電子線 2 4 は隔壁 2 3 を透過して反応容器 2 1 内に導入される。反応容器 2 1 内の下方には電子線発生部 2 2 の下部と対向するようにホットプレート 2 5 が設置されている。図 2（a）は電子線発生部 2 2 の数が 1 個、図 2（b）は電子線発生部 2 2 の数が複数個の装置を示している。

【 0 0 6 4 】

ホットプレート 2 5 上には塗布膜が形成された半導体基板 1 が載置され、半導体基板 1 には電子線 2 4 が所望の条件で照射される。ここで、ホットプレート 2 5 は図示されない制御装置に接続され、その制御装置によって、ホットプレート 2 5 は所望な温度に維持される。ホットプレート 2 5 を使用することにより、その上に載置される半導体基板 1 は略均一な温度に保持され、処理の均一性が図られる。

【 0 0 6 5 】

一方、すでに市販されている電子線照射装置としては、例えば米国Electron vision社のElectronCure (TM) 装置がある。上記装置の電子線源にはプラズマが使用されている。プラズマ中の電子はメッシュを介して反応容器内へ引き出され、電子線発生部と反応容器は常に同一雰囲気にある。

【 0 0 6 6 】

そのため、電子線照射処理により被処理膜から有機成分を含有したガスが発生すると、放電領域の圧力が急変する。放電領域の圧力が急変すると、電子線源が不安定になる。その結果、均一な電子線の照射が不可能となる。したがって、上記装置を用いると、焼成後の膜の特性、例えば、誘電率、機械的強度等にばらつきが生じる等の問題が発生する。

【 0 0 6 7 】

これに対して、本実施形態で使用する電子線照射装置は、電子線源である電子線発生部 2 2 と被照射物（塗布膜が形成された半導体基板 1）の間に隔壁 2 3 が設けられ、電子線 2 4 は隔壁 2 3 を介して被照射物を照射するようになっている。そのため、被照射物から発生するガスの電子線発生部 2 2 への影響は隔壁 2 3 によって抑えられる。その結果、均一な電子線 2 4 を被照射物に照射することが可能になり、焼成後の膜の特性にばらつきを無くすることが可能となる。

【 0 0 6 8 】

上記方法で形成された層間絶縁膜 3 は、原料に含まれる前駆体の脱水縮合による架橋によって形成されるが、その架橋時に膜収縮が起こり、この膜収縮によって成膜後の膜に残留応力が生じる。

【 0 0 6 9 】

従来のように熱処理のみで塗布膜の硬化を行う場合、半導体基板が熱膨張している状態で塗布膜の収縮が起こる。そのため、塗布膜を室温まで冷却した場合、降温時に半導体基板の収縮が塗布膜に加わり、残留応力はさらに大きくなる。上記のような残留応力は、成膜中または成膜後のクラック発生の起因の一つとなっている。したがって、残留応力の低減のためには、工程 4 における加熱処理は、基板温度を 5 0 0 ℃ 以下に設定して行うことが望ましい。

【 0 0 7 0 】

しかし、温度が低すぎると脱水反応等の架橋反応は進まず、所望の機械的強度は得られなかった。本発明者等の研究によれば、電子線照射時に、脱水反応等の反応を効果的に促進するには、少なくとも200℃以上の加熱温度が必要であることが分かった。以上のことにより、本実施形態では加熱温度を400℃とした。

【0071】

さらに、工程4を行う際は、雰囲気中の酸素により塗布膜の表面が酸化されないように、反応容器内の圧力を400 Torr以下に設定し、かつ酸素濃度を100 ppm以下に抑える必要がある。本実施形態では、40 Torrまたは60 Torrの窒素雰囲気下で電子線照射を行った。

【0072】

また、上記条件のもとで電子線照射の均一性を保持するために、本実施形態では、電子線発生部22の下端から75 mmの位置にホットプレート25を設置して、電子線照射を行った。

【0073】

本実施形態の方法により形成された絶縁膜（ポリメチルシロキサン膜）の特性について説明する。

【0074】

表1に、本実施形態の方法、方法A（熱処理のみ）、方法B（熱処理と電子線照射、反応容器内の圧力40 Torr）および方法C（熱処理と電子線照射、反応容器内の圧力60 Torr）で形成された各絶縁膜（ポリメチルシロキサン膜）の比誘電率と耐クラック膜厚を示す。方法Bにおいて、照射量は約 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、電子線照射時間は120秒間とした。方法Cにおいて、照射量は約 $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、電子線照射時間は120秒間とした。比誘電率は水銀プローブ法を用いて測定した。耐クラック膜厚は目視や光学顕微鏡でクラックの発生が観察されたときの膜厚である。

【0075】

【表 1】

表 1

	実施形態	A	B	C
比誘電率	3.03	3.01	3.03	3.20
耐クラック膜厚 (μm)	1.8	1.2	1.3	1.9

【0076】

本実施形態の方法により形成された絶縁膜は、方法Aにより形成された絶縁膜と同程度の約3.0の比誘電率を有する。耐クラック膜厚に関しては、本実施形態の方法により形成された絶縁膜は、方法Aにより形成された絶縁膜に比べて、1.5倍改善された。

【0077】

方法Bにより形成された絶縁膜は、方法Aにより形成された絶縁膜と同程度の約3.0の比誘電率を有する。耐クラック膜厚に関しては、方法Bにより形成された絶縁膜は、方法Aにより形成された絶縁膜に比べて、1.1倍の改善に留まることが分かった。

【0078】

方法Cにより形成された絶縁膜は、方法Aにより形成された絶縁膜よりも大きな比誘電率を有する。耐クラック膜厚に関しては、方法Cにより形成された絶縁膜は、方法Aにより形成された絶縁膜に比べて、1.6倍ほど改善されることが分かった。

【0079】

方法Bまたは方法Cにより、本実施形態と同等な膜質を有する絶縁膜を得ようとする、照射時間を長くしたり、照射量を多くしたりする必要がある。その場合、処理時間が長くなり生産効率が低下したり、過剰な電子線照射により低誘電率の絶縁膜でなくなってしまう、あるいは前駆体の架橋反応が十分に達成されず、所望の膜質を有する絶縁膜が得られないことが分かった。

【0080】

本実施形態では、方法Bと方法Cをうまく組み合わせることにより、すなわち、熱処理と電子線照射処理とを併用し、かつ圧力を2段階に変更させることにより、低誘電率で優れた耐クラック性を有する絶縁膜を得ることができた。

【0081】

ここで、以下、本実施形態および上記方法A-Cにより形成された各絶縁膜の膜構造の変化について考察する。

【0082】

図3に、それぞれの方法で形成された絶縁膜（ポリメチルシロキサン膜）のフーリエ変換赤外分光法（FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectrometer）によるスペクトル強度を示す。図3では、比較しやすいように、3つの絶縁膜のスペクトルを縦に並べて示している。方法Bで形成された絶縁膜のFT-IRスペクトルは、方法Cで形成された絶縁膜のそれと同様であった。

【0083】

図3から、本実施形態の方法および方法Cにより形成された絶縁膜は、方法Aにより形成された絶縁膜に比べて、波数 1300 cm^{-1} の周辺において、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 結合のピーク強度が小さいことが分かる。これは、本実施形態の方法および方法Cの場合、電子線照射により分子中の CH_3 基と主鎖との結合が切断されたことを示している。

【0084】

また、方法Aにより形成された絶縁膜は、波数 1050 cm^{-1} および 1150 cm^{-1} の周辺で、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合のピーク強度の分離が顕著であることが分かる。これは、直鎖状の $\text{Si}-\text{O}$ 結合があることを示している。それに対して、本実施形態の方法および方法Cにより形成された絶縁膜は、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合のピーク強度の分離はなだらかになっている。これは、直鎖状の結合が崩され、複雑な $\text{Si}-\text{O}$ 結合が形成されたことを示している。

【0085】

さらに、方法Cにより形成された絶縁膜は、波数 3500 cm^{-1} 付近の H_2O 結合および波数 980 cm^{-1} 付近の $\text{Si}-\text{OH}$ 結合による大きなピークが現れているが、本実施形態の方法および方法Aにより形成された絶縁膜は、上記波数付

近ではピークはほとんど現れていない。

【0086】

これらのことから、方法Cの場合、十分な脱水反応が行われず、絶縁膜中に多くのSi-OH結合およびH₂Oが残存すると考えられる。

【0087】

つまり、方法Cでは、膜の表面近傍のCH₃の切断は電子線照射により促進され、十分な脱水反応が行われるものの、膜全体としては十分な脱水反応が行われないため、低い誘電率が得られなかったと考えられる。一方、電子線照射による表面近傍の強固なネットワークの形成により、耐クラック膜厚は向上したものと考えられる。

【0088】

一方、本実施形態の方法で形成された絶縁膜は、波長3500cm⁻¹の付近にH₂O結合および波長980cm⁻¹付近にSi-OH結合によるピークは見られない。つまり、電子線照射時に熱処理を同時に行うとともに、圧力を変動させることによって、分子中のCH₃基と主鎖の結合とが切断され、ダングリングボンドが形成されるとともに、脱水反応が熱処理によって効果的に起こることにより、ダングリングボンドはOH基と結合せず、他の分子または基と結合する。これが、本実施形態の方法により、低誘電率を有し、かつ強固なネットワークが形成され、十分な耐クラック性を有する絶縁膜が得られた理由だと考えられる。

【0089】

本発明者等は、本実施形態の方法、方法Aおよび方法Cで形成された絶縁膜の各々をFT-IRにより分析し、Si-O結合のスペクトル強度面積を1とした場合の、該スペクトル強度面積に対する、Si-CH₃結合のスペクトル強度面積、Si-OH結合とH₂Oとをまとめたもののスペクトル強度面積のそれぞれの比を調べた。その結果を表2に示す。

【0090】

【表 2】

表 2

	Si-O	Si-CH ₃	H ₂ O + Si-OH
実施形態	1	0.03	0.00
方法 A	1	0.04	0.00
方法 C	1	0.02	0.52

【0091】

本発明の方法により得られた絶縁膜を備えた半導体装置は、一般には、以下のよう表現できる。すなわち、本発明に係る半導体装置は、基板と、前記基板上に設けられた有機シリコン酸化膜とを具備してなり、前記有機シリコン酸化膜をフーリエ変換赤外分光法により分析した場合に、Si-O結合のスペクトル強度面積に対するSi-CH₃結合のスペクトル強度面積の比が0.01以上0.03以下、Si-O結合のスペクトル強度面積に対するH₂OおよびSi-OH結合のスペクトル強度面積の比がそれぞれ0.001以下であることを特徴とする。

【0092】

より具体的な構成は、前記絶縁膜の比誘電率は3.5以下、前記絶縁膜の耐クラック膜厚は1.5 μm以上である。前記有機シリコン酸化膜は、ポリメチルシロキサン膜である。前記絶縁膜の表面にCuを主成分とする配線が埋め込まれている。

【0093】

なお、架橋反応をさらに進めるために、電子線照射量等を増やしてしまうと、Si-CH₃の結合のスペクトル強度がさらに減少してしまい、単なる酸化シリコン膜になってしまう。そのため、架橋反応をさらに進めると、十分な耐クラック性であっても、低誘電率の絶縁膜ではなくなってしまう可能性がある。本発明者等の実験によれば、Si-CH₃の結合のスペクトル強度面積比は、少なくとも0.01以上なくてはならないことが分かった。

【0094】

このように本実施形態のように方法Bと方法Cをうまく組み合わせることにより、分子鎖の切断と再架橋、および脱水縮合が効果的に行われ、その結果として機械的強度が高く、かつ比誘電率が低い絶縁膜を実現することができるようになる。

【0095】

さらに、CMPプロセスにより発生するスクラッチとクラックの総数を調べた結果、本実施形態の方法で形成された絶縁膜は、方法Aで形成された絶縁膜に比べ、約1/10に低減されることが分かった。

【0096】

加えて、ドライエッチング、ドライアッシングによって形成されるダメージ層の厚さに関しても、本実施形態で形成された絶縁膜は、方法Aで形成された絶縁膜に比べ、約30%に低減されることが分かった。

【0097】

本実施形態では、工程4において圧力と照射量を変動させたが、どちらか一方だけを変動させても、機械的強度が高く、かつ比誘電率が低い絶縁膜を実現することは可能である。

【0098】

さらに、圧力、照射量以外のパラメータを一つだけ変動させても、機械的強度が高く、かつ比誘電率が低い絶縁膜を実現することは可能である。圧力、照射量以外のパラメータとは、半導体基板1の温度、半導体基板1が曝露されるガス種、前記反応容器内に導入される上記ガスの流量、半導体基板1の位置である。例えば、工程4において、温度を400℃から200℃に変化、ガス種を窒素からアルゴンに変化、ガス流量を25slmから3slmに変化、あるいは半導体基板1の位置を50mmから120mmに変化させても同様の効果が得られた。

【0099】

ただし、この場合、要求される機械的強度や比誘電率などによっては、実現できない場合もある。したがって、一般には、複数のパラメータを変動させることが好ましい。圧力と照射量以外の複数のパラメータを変動させても、あるいは圧力と照射量の一方と、圧力と照射量以外の少なくとも一つ以上のパラメータを変

動させても、本実施形態と同様な効果を得ることは可能である。

【0100】

すなわち、反応容器内の圧力、半導体基板の温度、半導体基板が曝露されるガス種、反応容器内に導入される該ガスの流量、半導体基板の位置および照射量のうちの少なくとも一つを変動させることにより、本実施形態で示したような効果を得ることが可能となる。

【0101】

また、工程4では圧力と照射量をそれぞれ増加・減少させる方向に変動させたが、どちらか一方でも反対の方向に変動させると、本実施形態で示した効果は得られなくなる場合がある。一般に、複数のパラメータを変動させて、所望の効果を得るためには、パラメータの変動の方向（増加、減少）も重要となる。一般に、その方向は、選択したパラメータや、要求される機械的強度や比誘電率などによって異なる。したがって、パラメータの変動の方向は適宜選択することになる。

【0102】

上記各パラメータの変動域は、具体的には以下の通りである。上記圧力の変動域は0 Torrよりも大きく400 Torr以下、上記温度の変動域は200℃以上500℃以下、上記ガス種の変動域は酸素濃度100 ppm以下の窒素ガス、希ガス、還元ガス（例えば H_2 ）およびこれらのうちの少なくとも2つ以上のガスからなる混合ガスのうちで行われ、上記流量の変動域は0 s l mよりも大きく25 s l m以下、上記位置の変動域は電子線を発生する電子線発生部の下端から50 mm以上120 mm以下だけ離れた位置、上記照射量の変動域は $4 \mu C / cm^2 \cdot sec$ 以上 $10 \mu C / cm^2 \cdot sec$ 以下である。

【0103】

また、工程2および工程3の熱処理工程は、工程4と異なる反応容器内で行っても良く、もちろん、工程4と同じ反応容器内で行っても構わない。

【0104】

また、本実施形態では、本発明を多層配線構造における最下層の層間絶縁膜の形成に適用したが、その他各層における層間絶縁膜の形成にも同様な方法で適用

できる。

【0105】

(第2の実施形態)

次に、本発明の第2の実施形態に係る半導体装置の製造方法について説明する。本実施形態が第1の実施形態と異なる点は層間絶縁膜3の形成方法にあり、その概要は以下の通りである(工程1-5)。

【0106】

工程1：スピコート法にてワニスを半導体基板1上に塗布する。

工程2：半導体基板1に80℃、1分間の熱処理を施す。

工程3：半導体基板1に200℃、1分間の熱処理を施す。

工程4：減圧された窒素雰囲気中で、半導体基板1を加熱しつつ、電子線照射処理を行い、層間絶縁膜3を形成する。

工程5：半導体基板1に400℃、約2分間の熱処理を施す。

【0107】

上記形成方法についてより詳細に説明する。まず、第1の実施形態と同様に、工程1-3を行う。

【0108】

その後、反応容器内に窒素約20slmを導入し、減圧された窒素雰囲気中で半導体基板1を400℃に保持されたホットプレート上に載置した状態で、塗布膜に電子線を照射し、層間絶縁膜3(ポリメチルシロキサン膜)を形成する(工程4)。

【0109】

工程4における電子線照射の際、本実施形態では、反応容器内の圧力を10 Torrと60 Torrの2段階に変動させた。すなわち、電子線照射開始から約180秒間は、反応容器内の圧力を10 Torrとし、照射量を約 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ として電子線照射を行い、それ以降から電子線照射終了までの約30秒間は、反応容器内の圧力を60 Torrとし、照射量を約 $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ として電子線照射を行った。

【0110】

また、上記条件のもとで電子線照射の均一性を保持するために、本実施形態では電子線発生部の下端から 7 5 m m の位置にホットプレートを設置し、電子線照射を行った。

【 0 1 1 1 】

さらに、半導体基板 1 を工程 4 と同一反応容器内の 4 0 0 ° C に保持したホットプレート上に載置し約 2 分間の熱処理を行う（工程 5）。工程 5 においては、処理開始から約 3 0 秒間は、電子線発生部の下端から 7 5 m m 離れた位置に半導体基板 1 が載置されたホットプレートを設置し処理を行い、それ以降の約 1 . 5 分間は電子線発生部の下端から約 1 2 0 m m の位置に半導体基板 1 が載置されたホットプレートを設置し、熱処理を行った。

【 0 1 1 2 】

第 1 の実施形態の工程 4 の場合と同様の理由により、工程 4 の熱処理において、基板温度を 2 0 0 ° C 以上 5 0 0 ° C 以下に設定することが望ましい。

【 0 1 1 3 】

また、工程 5 における熱処理温度は、工程 4 における加熱温度と同じか、もしくははより高温である場合が有効であった。さらに工程 5 における処理時間は工程 4 における処理時間と同程度かそれより長い場合が効果的であった。

【 0 1 1 4 】

第 1 の実施形態の工程 4 の場合と同様の理由により、本実施形態の工程 4 および工程 5 は、酸素濃度を 1 0 0 p p m 以下に抑えた減圧雰囲気下で行うことが望ましい。

【 0 1 1 5 】

上記の形成方法によって形成したポリメチルシロキサン膜の特性としては、第 1 の実施形態で示したものと同様の効果が得られた。

【 0 1 1 6 】

さらに工程 5 の熱処理工程により、電子線照射によって半導体素子のゲート絶縁膜に入ったダメージを回復でき、半導体装置のリーク電流や閾値電圧等の特性が改善されることを確認した。

【 0 1 1 7 】

工程 5 において、被処理基板が曝露されるガス種が N_2 、Ar、フォーミングガス (N_2 と H_2 の混合ガス) のいずれの場合でも上記のような効果が見られたが、フォーミングガスの場合は N_2 、Ar に比べ、約 1.5 倍の効果が得られた。

【0118】

本実施形態では、工程 5 (後工程) の熱処理工程において、半導体基板 1 の位置 (ギャップ) を変動させたが、他のパラメータを少なくとも 1 つ以上変動させても良い。他のパラメータとは、反応容器内の圧力、半導体基板 1 の温度、半導体基板 1 が曝露されるガス種、および反応容器内に導入される上記ガスの流量である。さらに、半導体基板 1 の位置を含む少なくとも 2 つ以上のパラメータを変動させても良い。これらの工程 5 におけるパラメータの変動域は具体的には上記工程 4 におけるそれらと同じである。前工程の熱処理は、後工程の熱処理と同様に、上記電子線照射処理を行う反応容器内で行われ、かつ上記電子線照射処理と連続して行われる。

【0119】

パラメータの変動方向は、温度に関しては増加する方向、圧力、流量およびギャップに関しては増加および減少する方向が考えられる。ガス種は、アルゴンまたは窒素から、これらの混合ガスへの変動が現実的である。

【0120】

本実施形態では、後工程の熱処理においてパラメータを変動させたが、電子線照射処理と連続して行われる前工程の熱処理においてパラメータを変動させても良い。前工程の熱処理とは工程 3 の熱処理を示している。この場合、工程 2 の熱処理を工程 3 の熱処理に吸収させることができ、工程 2 を省くことができる。この場合、パラメータの変動方向は、温度、圧力、流量およびギャップに関しては後工程のそれらと同じである。ガス種は、窒素からアルゴン、またはアルゴンから窒素への変動である。さらに、前工程および後工程の熱処理においてパラメータを変動させて良い。

【0121】

(第 3 の実施形態)

次に、本発明の第 3 の実施形態に係る半導体装置の製造方法について説明する。本実施形態が第 1 の実施形態と異なる点は層間絶縁膜 3 の形成方法にあり、その概要は以下の通りである（工程 1 - 2）。

【 0 1 2 2 】

工程 1：スピコート法にてワニスを半導体基板 1 上に塗布する。

【 0 1 2 3 】

工程 2：減圧下の窒素雰囲気中で、半導体基板 1 を加熱しつつ、電子線照射処理を行い、層間絶縁膜 3 を形成する。

【 0 1 2 4 】

上記形成方法についてより詳細に説明する。まず、第 1 の実施形態と同様に、工程 1 を行い、塗布膜を形成する。

【 0 1 2 5 】

次に、減圧下の窒素雰囲気中で、上記半導体基板を 4 0 0℃に保持されたホットプレートに載置し、塗布膜に電子線を照射し、層間絶縁膜 3 を形成する（工程 2）。上記電子線照射は、電子線エネルギー：6 k e v、全照射量：5 0 0 μ C / c m² の条件で行った。

【 0 1 2 6 】

ここで、第 1 の実施形態の工程 4 の場合と同様の理由により、工程 2 は、酸素濃度が 1 0 0 p p m 以下に抑えられた減圧の雰囲気が望ましい。

【 0 1 2 7 】

さらに、第 1 の実施形態の工程 4 の場合と同様の理由により、工程 2 の加熱処理において、基板温度を 2 0 0℃以上 5 0 0℃以下に設定することが望ましい。

【 0 1 2 8 】

本実施形態の方法で形成されたポリメチルシロキサン膜は、第 1 の実施形態と同様の効果が得られた。また、本実施形態は、第 1 の実施形態よりも工程数が二つ少ないので、生産効率の点では、第 1 の実施形態よりも優れている。なお、本実施形態において、第 1 の実施形態と同様に少なくとも 1 つ以上のパラメータを変動させることが、第 1 の実施形態と同様の効果が得られる。例えば、基板温度を 2 0 0℃から 4 0 0℃に変動させることができる。

【 0 1 2 9 】

(第 4 の実施形態)

次に、本発明の第 4 の実施形態に係る半導体装置の製造方法について説明する。本実施形態が第 1 の実施形態と異なる点は層間絶縁膜 3 の形成方法にあり、その概要は以下の通りである（工程 1 - 3）。

【 0 1 3 0 】

工程 1：スピコート法にてワニスを半導体基板 1 上に塗布する。

工程 2：大気圧（780 Torr）下の窒素雰囲気中で、半導体基板 1 を加熱しつつ、電子線照射処理を行い、層間絶縁膜 3 を形成する。

工程 3：半導体基板 1 に 400℃、約 2 分間の熱処理を施す。

【 0 1 3 1 】

上記形成方法についてより詳細に説明する。まず、第 1 の実施形態と同様に、工程 1 を行い、塗布膜を形成する。（工程 1）。

【 0 1 3 2 】

次に、大気圧下の窒素雰囲気中で、半導体基板 1 を 200℃に保持されたホットプレート上に載置し、上記塗布膜に電子線を照射し、層間絶縁膜を形成する（工程 2）。上記電子線照射は、電子線エネルギー：6 keV、照射量：500 μ C/cm² の条件で行った。

【 0 1 3 3 】

第 1 の実施形態の工程 4 の場合と同様の理由により、工程 2 における加熱は、基板温度が 200℃以上 500℃以下であることが望ましい。また、第 1 の実施形態の工程 4 の場合と同様の理由により、工程 2 は、酸素濃度が 100 ppm 以下に抑えられた雰囲気中で行うことが望ましい。

【 0 1 3 4 】

また、本発明者等の実験によれば、工程 3 の熱処理の温度は、工程 2 の熱処理の温度と同じか、もしくはより高温であるほうが有効であることが分かった。また、工程 3 の熱処理の時間は、工程 2 の熱処理の時間と同程度か、もしくはそれより長いほうが効果的であることが分かった。また、第 1 の実施形態の工程 4 の場合と同様の理由により、工程 3 は、酸素濃度が 100 ppm 以下に抑えられた

大気圧雰囲気または減圧雰囲気中で行うことが望ましい。

【0135】

本実施形態の方法で形成されたポリメチルシロキサン膜の特性としては、第1の実施形態と同様の効果が得られた。

【0136】

さらに、第2の実施形態と同様に工程3の熱処理により、電子線照射により生じた素子等のダメージを回復でき、これにより例えばMOS型素子のリーク電流や閾値電圧等の特性を改善できる。また、本実施形態は、第2の実施形態よりも工程数が二つ少ないので、生産効率の点では、第2の実施形態よりも優れている。なお、本実施形態において、第1の実施形態と同様に少なくとも1つ以上のパラメータを変動させることで、第1の実施形態と同様の効果が得られる。例えば、基板温度を200℃から400℃に変動させることができる。

【0137】

(第5の実施形態)

図4は、本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面図である。

【0138】

まず、図4(a)に示すように、半導体基板101の表面上に、下地絶縁膜102を形成する。ここでは、下地絶縁膜102としてTEOS膜を用いる。続けて、下地絶縁膜102の表面側の所定の箇所に、所望する大きさおよび形状の配線溝を形成し、その後、周知のCMPプロセスにより、配線溝の内部にバリアメタル103およびCuを主成分とするCu配線104を形成するとともに、下地絶縁膜102、バリアメタル103およびCu配線104の表面を平坦にする。

【0139】

次に、図4(b)に示すように、平坦化された下地絶縁膜102、バリアメタル103およびCu配線104の表面上に、バリア絶縁膜としてのシリコン窒化膜105を形成する。

【0140】

次に、図4(c)に示すように、シリコン窒化膜105上に、低誘電率の層間

絶縁膜 1 0 6 を設ける。ここでは、低誘電率の層間絶縁膜 1 0 6 として、ポリメチルシロキサン膜を使用する。

【 0 1 4 1 】

以下、上記ポリメチルシロキサン膜を形成する工程を、工程 1 - 4 に分けて詳細に説明する。

【 0 1 4 2 】

以下の説明では、図 4 (b) に示すように、半導体基板 1 0 1 上に Si N 層 1 0 5 までを形成したものを、第 1 層半導体基板 1 0 8 と称することとする。この第 1 層半導体基板 1 0 8 に、以下に説明する各工程 1 - 4 を順次行うことにより、所望する半導体装置 1 0 9 を得ることができる。

【 0 1 4 3 】

工程 1 :

ポリメチルシロキサン膜の膜材料、もしくはその前駆体としてのポリメチルシロキサンを、溶媒に溶解させたワニスと呼ばれる図示しない液状原料を、シリコン窒化膜 1 0 5 の表面上に供給する。ワニスを供給する方法としては、本実施形態においては、良質なポリメチルシロキサン膜が成膜されるように、ワニスを略均一な厚さでむらなく供給することができる塗布法を採用する。このワニスの塗布作業は、具体的には、塗布装置として、例えば図示しないコーターを用いて、塗布法的一种であるスピコート法によってワニスをシリコン窒化膜 1 0 5 の表面上に塗布するものである。

【 0 1 4 4 】

工程 2 :

第 1 層半導体基板 1 0 8 を、図 4 (c) に示すように、そのワニスが塗布されたシリコン窒化膜 5 を上向きにした姿勢で、温度調節装置としてのホットプレート 1 0 7 (加熱装置) 上に載置する。その後、ワニスの温度が約 8 0 ° C に保持されるようにホットプレート 1 0 7 の温度を調節して、ワニスを第 1 層半導体基板 1 0 8 ごと加熱するとともに、この状態を約 1 分間保持する。これによりワニスに 1 回目の加熱処理を施す。

【 0 1 4 5 】

工程 3 :

第 1 層半導体基板 1 0 8 をホットプレート 1 0 7 上に載置した状態のまま、ワニスの温度が約 2 0 0 °C に保持されるようにホットプレート 1 0 7 の温度を調節して、ワニスを第 1 層半導体基板 1 0 8 ごと加熱するとともに、この状態を約 1 分間保持する。これによりワニスに 2 回目の加熱処理を施す。

【 0 1 4 6 】

上記第 2 および第 3 の工程の加熱処理によって、ワニスに含まれる溶媒は蒸発によって除去され、シリコン窒化膜 1 0 5 上にワニス（塗布膜）は固定（固着）される。

【 0 1 4 7 】

本発明者等が行った実験によれば、工程 2, 3 のように、ワニスの温度を段階的に昇温させるという加熱方法を採用することにより、ワニス中のポリメチルシロキサン膜の主要成分であるポリメチルシロキサン以外の成分（例えば溶媒）を効率よく略完全に揮発させることができ、塗布膜を効果的に固定できることが明らかになった。

【 0 1 4 8 】

工程 4 :

第 1 層半導体基板 1 0 8 をホットプレート 1 0 7 上に載置した状態のまま、ワニスおよびこのワニスを基に成膜されるポリメチルシロキサン膜が酸化されないように、約 1 0 T o r r まで減圧した減圧雰囲気下に配置する。それとともに、第 1 層半導体基板 1 0 8 が配置される雰囲気を、還元性を有する H_2 ガスを主成分とするガスで満たす。上記 H_2 ガスは、後述する電子線照射作業を行うときに、Cu 配線 1 0 4 の表面をクリーニングし、該表面の酸化を抑制する。

【 0 1 4 9 】

この状態において、ワニスの温度が約 4 0 0 °C に保持されるようにホットプレート 1 0 7 の温度を調節して、ワニスを第 1 層半導体基板 1 0 8 ごと加熱するとともに、図 4 (c) 中の矢印で示すように、図示しない電子線照射装置からワニスに向けて、照射（加速）エネルギーが約 1 0 k e V、全照射量が約 $5 0 0 \mu C / c m^2$ の電子線を照射する。

【 0 1 5 0 】

このとき、加熱状態と電子線照射状態を約 5 分間保持する。これにより、シリコン窒化膜 1 0 5 の表面上に、言い換えれば第 1 層半導体基板 1 0 8 の最上層の上にポリメチルシロキサン膜が形成される。

【 0 1 5 1 】

以上説明したように、工程 2 - 4 のうち、それらの最終工程である工程 4 においてのみワニスに加熱処理を施しつつ、ワニスに向けて電子線を照射する。

【 0 1 5 2 】

その理由は、シリコン窒化膜 1 0 5 上に固定されていない状態のワニスに電子線を照射することにより、ワニス中に含まれる溶媒などのポリメチルシロキサン以外の成分までもが変質し、この変質した成分により所望外の特性を有する低誘電率の層間絶縁膜が形成されるのを未然に防ぐためである。すなわち、所望の特性を有する低誘電率の層間絶縁膜 1 0 6 としてのポリメチルシロキサン膜を得るためである。

【 0 1 5 3 】

本発明者等が行った実験によれば、工程 4 においてワニスに電子線を照射する際に、ワニスの温度が 2 0 0 °C 以上 5 0 0 °C 以下、好ましくは約 3 8 0 - 4 0 0 °C 程度の範囲内で略一定の温度、特に約 4 0 0 °C となるように加熱処理を行うことにより、半導体装置 1 0 9 が、実用上適正な動作性能を発揮できる良質なポリメチルシロキサン膜を形成できることが明らかになった。

【 0 1 5 4 】

また、本発明者等が行った実験によれば、工程 4 においてワニスへ照射する電子線の全照射量を、約 $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上で略一定の値、好ましくは約 $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ となるように設定して電子線照射を行うことにより、半導体装置 1 0 9 が、実用上適正な動作性能を発揮できる良質なポリメチルシロキサン膜を形成できることが明らかになった。

【 0 1 5 5 】

同様に、本発明者等が行った実験によれば、工程 4 においてワニスに照射する電子線の加速エネルギーを、1 k e V - 1 5 k e V 程度の範囲内で略一定の値、

好ましくは約 1 0 k e V となるように設定して電子線照射を行うことにより、半導体装置 1 0 9 が、実用上適正な動作性能を発揮できる良質なポリメチルシロキサン膜を形成できることが明らかになった。

【 0 1 5 6 】

さらに、本発明者等が行った実験によれば、工程 4 においてワニスに加熱処理を施しつつ電子線を照射する際に、ワニスを所定の還元性を有するガス中において、所定の範囲内の減圧雰囲気下に配置することにより、半導体装置 1 0 9 が、実用上適正な動作性能を発揮できる良質なポリメチルシロキサン膜を形成できることが明らかになった。

【 0 1 5 7 】

特に、上記 H_2 ガス中において、約 0 . 1 T o r r という減圧値に設定された雰囲気下にワニスを配置することにより、半導体装置 1 0 9 が、実用上極めて良好な動作性能を発揮できる、極めて良質なポリメチルシロキサン膜を形成できることが明らかになった。

【 0 1 5 8 】

以上説明した工程 4 までが終了した後、得られた半導体装置 1 0 9 を図示しない光学顕微鏡を用いて観察したところ、C u 配線 1 0 4 の表面の酸化は認められなかった。

【 0 1 5 9 】

また、工程 1 - 4 を行っている間、およびこれらの工程が終了した後において、下地絶縁膜 1 0 2、バリアメタル 1 0 3、C u 配線 1 0 4、シリコン窒化膜 1 0 5、および層間絶縁膜 1 0 6（ポリメチルシロキサン膜）の剥がれは一切観察されなかった。

【 0 1 6 0 】

また、C u 配線 1 0 4 の抵抗率を測定したところ、その大きさは層間絶縁膜 1 0 6 としてのポリメチルシロキサン膜を形成する前と後で略同じ大きさであった。

【 0 1 6 1 】

以上説明したように、本実施形態によれば、加熱作業と電子線照射作業とを併

用することにより、工程 1 - 4 を合計僅か 7 分程度の短時間で終了することができる。

【 0 1 6 2 】

すなわち、本実施形態によれば、従来の技術に係るホットプレートを使った加熱処理のみによる絶縁膜の成膜工程において、30分 - 1 時間程度要していた溶媒の揮発や前駆体の架橋反応に伴う成膜工程を大幅に短縮できる。

【 0 1 6 3 】

また、本実施形態によれば、加熱作業と電子線照射作業とを併用することにより、工程 1 - 4 における膜焼成温度を、例えば前述したように 400℃、あるいは高くてもその上限を 500℃ 以下に抑えることができる。

【 0 1 6 4 】

すなわち、本実施形態によれば、従来の技術に係るホットプレートを使った加熱処理のみによる絶縁膜の成膜工程において、500℃ 以上の極めて高い膜焼成温度を必要としていた膜焼成の最終工程の膜焼成温度を低温化できる。

【 0 1 6 5 】

したがって、本実施形態によれば、加熱作業と電子線照射作業とを併用することにより、層間絶縁膜 106 や、あるいは Cu 配線 104 などへ、必要以上の刺激を殆ど与えることなく、層間絶縁膜 106 を成膜できる。これにより、成膜工程における Cu 配線 104 における Cu の粒成長が抑制され、Cu 配線 104 とシリコン窒化膜 105 との界面における剥がれは抑制される。

【 0 1 6 6 】

また、ワニスへの電子線の照射を、減圧された還元性を有する H₂ ガスの雰囲気で行うことにより、層間絶縁膜 106 を形成する際の Cu 配線 104 の表面の酸化を抑制して、Cu 配線 4 の抵抗値を低い良好な状態に維持できる。還元性を有するガスは H₂ ガス以外のガスでも使用可能である。一般には、配線（ここでは Cu 配線 4）の酸化を防止でき、かつ成膜される膜（ここでは層間絶縁膜 106）の品質を劣化させないものであれば使用可能である。

【 0 1 6 7 】

したがって、本実施形態によれば、半導体装置 109 の配線間容量などの電気

的性能（品質）を向上させることができるとともに、短時間で製造できる。その結果、半導体装置 1 0 9 の歩留まりが向上し、半導体装置 1 0 9 の生産効率は高くなる。

【 0 1 6 8 】

また、本実施形態によれば、層間絶縁膜 1 0 6 として、低誘電率の絶縁膜であるポリメチルシロキサン膜を用いても、その性能を損なわず、かつ良好な状態に保持できるように短時間で形成できるので、半導体装置 1 0 9 の比誘電率を低い良好な状態に維持することができる。

【 0 1 6 9 】

すなわち、本実施形態によれば、半導体装置 1 0 9 の配線容量を低減させて、配線抵抗と線間容量との積を小さくできる。これにより、半導体装置 1 0 9 、ひいてはこの半導体装置 1 0 9 を用いた各種半導体デバイスの動作速度を向上できる。

【 0 1 7 0 】

また、複数の配線層が積層された半導体装置を所望する場合には、第 1 層半導体基板 1 0 8 上に、下地絶縁膜 1 0 2 を介してバリアメタル 1 0 3、Cu 配線 1 0 4、シリコン窒化膜 1 0 5、層間絶縁膜 1 0 6 等の各層を前述した方法と同様の方法で繰り返して形成すれば良い。

【 0 1 7 1 】

このように、複数の配線層を形成しても、配線間容量などの電氣的性能を劣化させるおそれは殆どない。したがって、処理能力の高い半導体装置、ひいてはこの半導体装置を用いた処理能力の高い各種半導体デバイスを生産できる。

【 0 1 7 2 】

（第 6 の実施形態）

図 5 は、本発明の第 6 の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面図である。本実施形態が第 5 の実施形態と異なる点は、下地絶縁膜 1 0 2 としてポリメチルシロキサン膜を用いることにある。

【 0 1 7 3 】

まず、図 5（a）に示すように、半導体基板 1 0 1 の表面上に、下地絶縁膜 1

02を形成する。ここでは、下地絶縁膜102としてポリメチルシロキサン膜を用いる。

【0174】

以下、このポリメチルシロキサン膜を形成する工程を、工程1-4に細分化して詳細に説明する。

【0175】

工程1：

ポリメチルシロキサン膜の膜材料、もしくはその前駆体としてのポリメチルシロキサンを溶媒に溶解させたワニスを、半導体基板1の表面上に塗布する。ワニスの塗布の仕方は、例えば第5の実施形態の工程1と同じである。

【0176】

工程2：

半導体基板1を、図5(a)に示すように、そのワニスが塗布された表面を上向きにした姿勢でホットプレート107上に載置する。その後、ワニスの温度が約80℃に保持されるようにホットプレート107の温度を調節して、ワニスを半導体基板1ごと加熱するとともに、この状態を約1分間保持する。これによりワニスに1回目の加熱処理を施す。

【0177】

工程3：

半導体基板101をホットプレート107上に載置した状態のまま、ワニスの温度が約200℃に保持されるようにホットプレート107の温度を調節して、ワニスを半導体基板101ごと加熱するとともに、この状態を約1分間保持する。これによりワニスに2回目の加熱処理を施す。

【0178】

工程4：

半導体基板101をホットプレート107上に載置した状態のまま、ワニスの温度が約400℃に保持されるようにホットプレート107の温度を調節して、ワニスを半導体基板101ごと加熱するとともに、この状態を約30分間保持する。これによりワニスに3回目の加熱処理を行う。

【 0 1 7 9 】

以上説明した工程 2 - 4 の加熱処理によって、工程 1 において半導体基板 1 上に塗布されたワニスに含まれる溶媒は揮発（蒸発）され、除去される。これにより、ワニス（塗布膜）は半導体基板 1 0 1 上に固定される。

【 0 1 8 0 】

以上説明した工程 1 - 4 の後、第 5 の実施形態と同様に、下地絶縁膜 1 0 2 の表面に配線溝を形成し、その内部にバリアメタル 1 0 3 および C u 配線 1 0 4 を形成し、図 5（a）に示した構造が得られる。

【 0 1 8 1 】

次に、図 5（b）に示すように、下地絶縁膜 1 0 2、バリアメタル 1 0 3、および C u 配線 1 0 4 の表面上にシリコン窒化膜 1 0 5 を形成し、第 1 層半導体基板 1 0 8 を形成する。

【 0 1 8 2 】

その後、図 5（c）に示すように、層間絶縁膜 1 0 6（ポリメチルシロキサン膜）を、第 5 の実施形態と同様に加熱作業と電子線照射作業を併用して、シリコン窒化膜 1 0 5 の表面上に形成し、半導体装置 1 0 9 を形成する。

【 0 1 8 3 】

このようにして得られた半導体装置 1 0 9 を光学顕微鏡を用いて観察したところ、C u 配線 1 0 4 の表面の酸化は認められなかった。

【 0 1 8 4 】

また、工程 2 - 4 を行っている間、これらの工程に続く層間絶縁膜 1 0 6 の形成までの各工程を行っている間、ならびにそれらの工程が終了した後において、下地絶縁膜 1 0 2（ポリメチルシロキサン膜）、バリアメタル 1 0 3、C u 配線 1 0 4、シリコン窒化膜 1 0 5、および層間絶縁膜 1 0 6（ポリメチルシロキサン膜）の剥がれは一切観察されなかった。

【 0 1 8 5 】

また、C u 配線 1 0 4 の抵抗値を測定したところ、その大きさは層間絶縁膜 1 0 6 を形成する前と後で略同じ大きさであった。さらに、層間絶縁膜 1 0 6 に対して、CMP プロセスを施したところ、層間絶縁膜 1 0 6 の剥がれは生じなかつ

た。

【0186】

本実施形態でも第5の実施形態と同様の効果が得られる。さらに、本実施形態によれば、下地絶縁膜102としてポリメチルシロキサン膜を用いているので、半導体装置109の比誘電率をより低下させることができる。すなわち、半導体装置109の配線容量をより低減させて、配線抵抗と線間容量との積をより小さくできる。これにより、半導体装置109、ひいては半導体装置109を用いた各種デバイスの動作速度をより向上できる。

【0187】

(第7の実施形態)

次に、本発明の第7の実施形態に係る半導体装置の製造方法について説明する。本実施形態の製造工程を示す断面図は、第6の実施形態のそれと同じなので、図5を参照して本実施形態の製造方法を説明する。本実施形態が第5の実施形態と異なる点は、下地絶縁膜102としてポリメチルシロキサン膜を用い、かつ該ポリメチルシロキサン膜を加熱作業と電子線照射作業を併用して形成することにある。

【0188】

図5(a)に示すように、半導体基板101の表面上に下地絶縁膜102を形成する。本実施形態では、下地絶縁膜102としてポリメチルシロキサン膜を形成する。上記ポリメチルシロキサン膜の形成方法は、第5の実施形態において説明した、層間絶縁膜105としてのポリメチルシロキサン膜の形成方法と同様に、加熱作業と電子線照射作業を併用して形成される。

【0189】

続いて、下地絶縁膜102の表面側の所定の箇所に、所望する大きさおよび形状の配線溝を形成し、その後、周知のCMPプロセスにより、上記配線溝の内部をバリアメタル103およびCu配線104で埋めるとともに、下地絶縁膜102(ポリメチルシロキサン膜)、バリアメタル103、およびCu配線104の表面を平坦にする。

【0190】

次に、図 5 (b) に示すように、下地絶縁膜 1 0 2、バリアメタル 1 0 3 および C u 配線 1 0 4 の表面上にシリコン窒化膜 1 0 5 を形成し、第 1 層半導体基板 1 0 8 を形成する。

【 0 1 9 1 】

次に、図 5 (c) に示すように、低誘電率の層間絶縁膜 1 0 6 としてのポリメチルシロキサン膜を、前述した第 5 の実施形態と同様に加熱作業と電子線照射作業を併用して、シリコン窒化膜 1 0 5 の表面上に形成し、半導体装置 1 0 9 を形成する。

【 0 1 9 2 】

以上説明した層間絶縁膜 1 0 6 としてのポリメチルシロキサン膜の形成までが終了した後、得られた半導体装置 1 0 9 を光学顕微鏡を用いて観察したところ、C u 配線 1 0 4 の表面の酸化は認められなかった。

【 0 1 9 3 】

また、前記各工程を行っている間、および前記各工程が終了した後において、下地絶縁膜 1 0 2 (ポリメチルシロキサン膜)、バリアメタル 1 0 3、C u 配線 1 0 4、シリコン窒化膜 1 0 5、および層間絶縁膜 1 0 6 (ポリメチルシロキサン膜) の剥がれは一切観察されなかった。また、C u 配線 1 0 4 の抵抗値を測定したところ、その大きさは層間絶縁膜 1 0 6 を形成する前と後で略同じ大きさであった。さらに、ポリメチルシロキサン膜に対して、CMP 法を行ったところ、その剥がれは生じなかった。

【 0 1 9 4 】

本実施形態によれば、下地絶縁膜 1 0 2 としてのポリメチルシロキサン膜を加熱作業と電子線照射とを併用して形成することにより、第 6 の実施形態よりも比誘電率が低いポリメチルシロキサン膜を形成できる。これにより、半導体装置 1 0 9 の配線容量をさらに低減でき、配線抵抗と線間容量との積をより小さくできる。その結果、半導体装置 1 0 9、ひいてはこの半導体装置 1 0 9 を用いた各種デバイスの動作速度をより向上できる。

【 0 1 9 5 】

また、本実施形態によれば、下地絶縁膜 1 0 2 としてのポリメチルシロキサン

膜を加熱作業と電子線照射とを併用して形成することにより、上記ポリメチルシロキサン膜、ひいてはこのポリメチルシロキサン膜を含む半導体装置 1 0 9 を短時間で形成できる。したがって、半導体装置 1 0 9、ひいてはこの半導体装置 1 0 9 を用いた各種デバイスの生産効率を向上できる。

【 0 1 9 6 】

以上説明したように、第 5 - 7 の実施形態の半導体装置の製造方法は、Cu 配線を有する半導体装置の製造方法に関し、特に、電子線照射を行う低誘電率の層間絶縁膜の形成工程を含むものである。そのため、第 5 - 7 の実施形態の半導体装置の製造方法は、EB キュア SOG 膜による Cu インテグレーションと称することができる。

【 0 1 9 7 】

なお、第 5 - 7 の実施形態においても、第 1 の実施形態と同様に、少なくとも 1 つ以上のパラメータを変動させることで、第 1 の実施形態と同様の効果が得られる。

【 0 1 9 8 】

(第 8 の実施形態)

本発明者等の研究によれば、上記実施形態のように加熱と電子線照射を使って形成されたポリメチルシロキサン膜は、外部から光を与えると、蛍光を発することが分かった。その理由は、加熱作業と電子線照射作業とを同時に行うことによって、ポリメチルシロキサン膜中に、有機樹脂膜の構造で見られるような C - C 結合が形成されたからだと考えられる。

【 0 1 9 9 】

本実施形態では、このようなポリメチルシロキサン膜の性質を利用して、ポリメチルシロキサン膜の面内のキュアの均一性を評価する方法について説明する。

【 0 2 0 0 】

まず、第 1 の実施形態の工程 1 - 4 を行い、厚さ 1 μ m のポリメチルシロキサン膜を形成する。工程 4 における電子線エネルギーが 6 k e V であることを除いて成膜条件は同じである。

【 0 2 0 1 】

次に、ポリメチルシロキサン膜上の94個の箇所、514.5nmのAr⁺レーザーを照射する。このとき、ポリメチルシロキサン膜の上記94の箇所から発せられる蛍光の強度を計測する。図6にその測定結果を示す。そして、これらの蛍光の強度のばらつきから、ポリメチルシロキサン膜の面内のキュアの均一性を評価する。蛍光の強度のばらつきが小さいほど均一性は高く、逆に蛍光の強度のばらつきが大きいほど均一性は低いことになる。

【0202】

(第9の実施形態)

本実施形態が第8の実施形態と異なる点は、ポリメチルシロキサン膜から発せられる蛍光の強度分布から、ポリメチルシロキサン膜の膜厚分布を評価することにある。

【0203】

まず、第1の実施形態の工程1-4を行い、厚さ1μmのポリメチルシロキサン膜を形成する。工程4における電子線エネルギーは第8の実施形態のそれと同じである。

【0204】

次に、ポリメチルシロキサン膜上の94個の箇所、514.5nmのAr⁺レーザーを照射し、ポリメチルシロキサン膜の上記94の箇所から発せられる蛍光の強度を計測する。

【0205】

ポリメチルシロキサン膜から発せられる蛍光の強度とポリメチルシロキサン膜のシュリンク率との間には関係があるので、予めその関係を求めておく。その一例を図7に示す。蛍光を発した部分の実際の膜厚は、ポリメチルシロキサン膜の設計膜厚（ここでは1μm）と、その部分での蛍光の強度に対応したシュリンク率との積になる。

【0206】

したがって、上記94の箇所のそれぞれについて、設計膜厚と蛍光の強度に対応したシュリンク率との積を計算することにより、ポリメチルシロキサン膜の膜厚分布を評価することができるようになる。

【 0 2 0 7 】

(第 1 0 の実施形態)

本実施形態が第 9 の実施形態と異なる点は、ポリメチルシロキサン膜の成膜中に、ポリメチルシロキサン膜の膜厚分布を評価することにある。

【 0 2 0 8 】

まず、第 1 の実施形態の工程 1 - 3 を行う。

【 0 2 0 9 】

次に、第 1 の実施形態の工程 4 を行うとともに、成膜途中のポリメチルシロキサン膜上の 9 4 個の箇所に、5 1 4 . 5 n m の $A r^{+}$ レーザーを照射する。そして、第 9 の実施形態で述べた方法により、成膜途中のポリメチルシロキサン膜の膜厚分布を評価する。すなわち、膜厚をモニターしながら、ポリメチルシロキサン膜の成膜を行う。モニターの結果、膜厚分布が所定通りにならないようであれば、例えば、成膜途中で成膜条件を変更するか、あるいは成膜を中止する。

【 0 2 1 0 】

(第 1 1 の実施形態)

本実施形態では、ポリメチルシロキサン膜からの発光を位置合わせに利用する方法について説明する。

【 0 2 1 1 】

まず、第 1 の実施形態の工程 1 - 3 を行う。

【 0 2 1 2 】

次に、減圧雰囲気下で、半導体基板を 4 0 0 ° C のホットプレートにより 3 0 分間加熱する。このとき、図 8 に示すように、電子線遮光用マスク 2 6 を半導体基板 1 の上方に配置し、半導体基板 1 の最上層に形成されているポリメチルシロキサン膜 2 7 の周縁部のアライメントマーク部のみに電子線 2 4 を照射する。このときの照射条件は、例えば、電子線エネルギー：6 k e V、全照射量：5 0 0 μ C / c m² である。なお、第 1 の実施形態と同様に、加熱処理しながら電子線照射処理を行うときに、少なくとも 1 つ以上のパラメータを変動させても良い。

【 0 2 1 3 】

次に、ポリメチルシロキサン膜の成膜工程後の、半導体基板 1 (ウェハ) の位

置合わせ方法について説明する。図 8 に示したように、ポリメチルシロキサン膜の周縁部に沿って、514.5 nm の Ar^+ レーザーを照射する。このとき、 Ar^+ レーザーがアライメントマーク部に照射されると、ポリメチルシロキサン膜は蛍光を発する。したがって、蛍光が発せられた箇所を測定することによって、半導体基板 1 (ウェハ) の位置が求まり、位置合わせが可能となる。

【0214】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態では、絶縁膜の例としてポリメチルシロキサン膜をあげたが、本発明はその他の絶縁膜の成膜にも適用できる。例えば、膜中に $Si-C$ 結合 (一般的には $Si-CH_3$ 結合) を持つ塗布有機シリコン酸化膜 (SOG)、有機膜、または塗布した溶液を熱等により硬化し、絶縁化されるものがあげられる。別の観点からは、加熱作業と電子線照射作業との併用によって、短時間で成膜反応が進行し、かつ、品質が劣化しない材料を主成分とする絶縁膜であれば、使用可能である。

【0215】

また、上記実施形態では、ワニスの塗布法として、スピコート法を用いたが、ノズルスキャン塗布法等の他の塗布方法を用いても構わない。塗布法を用いて絶縁膜を形成する際に、ワニスの温度を段階的に上げて溶媒を揮発させる代わりに、ワニスを所定の減圧雰囲気下に配置して溶媒を揮発させることにより、上記絶縁膜を基板に固着させても構わない。

【0216】

さらに、上記実施形態では、絶縁膜の例として低誘電率の層間絶縁膜をとりあげたが、本発明は、ゲート絶縁膜等の他の絶縁膜にも可能である。

【0217】

さらにまた、塗布膜の形成方法のシーケンスは上記実施形態で示したものに限定されず、塗布膜の種類や用途に応じて、熱処理 + 電子線照射処理の工程を行う順番、熱処理および電子線照射処理を行う回数、熱処理および電子線照射処理の条件は適宜変更することが可能である。電子線照射の条件としては、例えば電子線のエネルギー、照射線量、雰囲気、照射時の基板温度があげられる。

【 0 2 1 8 】

その他、ワニスの加熱温度および加熱時間、雰囲気の減圧値など、諸々の設定値についても、同様に、適宜変更することが可能である。すなわち、上記諸々の設定値は、半導体装置の性能を、所望する水準に到達させることができるものであれば、製造環境に応じて、種々様々な組み合わせに設定して構わない。

【 0 2 1 9 】

また、配線に用いられる材料は、Cu以外でも構わない。配線の抵抗率が、半導体装置の動作速度を妨げない程度に十分に低ければ良い。

【 0 2 2 0 】

さらに、上記実施形態には種々の段階の発明が含まれており、開示される複数の構成要件における適宜な組み合わせにより種々の発明が抽出され得る。例えば、実施形態に示される全構成要件から幾つかの構成要件が削除されても、発明が解決しようとする課題の欄で述べた課題を解決できる場合には、この構成要件が削除された構成が発明として抽出され得る。

【 0 2 2 1 】

その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施できる。

【 0 2 2 2 】

【発明の効果】

以上詳説したように本発明によれば、誘電率が低く、かつ十分な機械的強度を有する絶縁膜を備えた半導体装置の製造方法を実現できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面図

【図 2】

本発明の実施形態で使用される電子線照射装置を示す模式図

【図 3】

本発明の実施形態および比較例（方法 A - C）により形成された各絶縁膜の F T - I R スペクトルを示す図

【図 4】

本発明の第 5 の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面図

【図 5】

本発明の第 6 および第 7 の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面図

【図 6】

ポリメチルシロキサン膜の $A r^{+}$ レーザーが照射された箇所から発せられた蛍光の強度の計測結果を示す図

【図 7】

ポリメチルシロキサン膜から発せられる蛍光の強度とポリメチルシロキサン膜のシュリンク率との間の関係の一例を示す図

【図 8】

本発明の第 1 1 の実施形態で使用される電子線照射装置を示す模式図

【符号の説明】

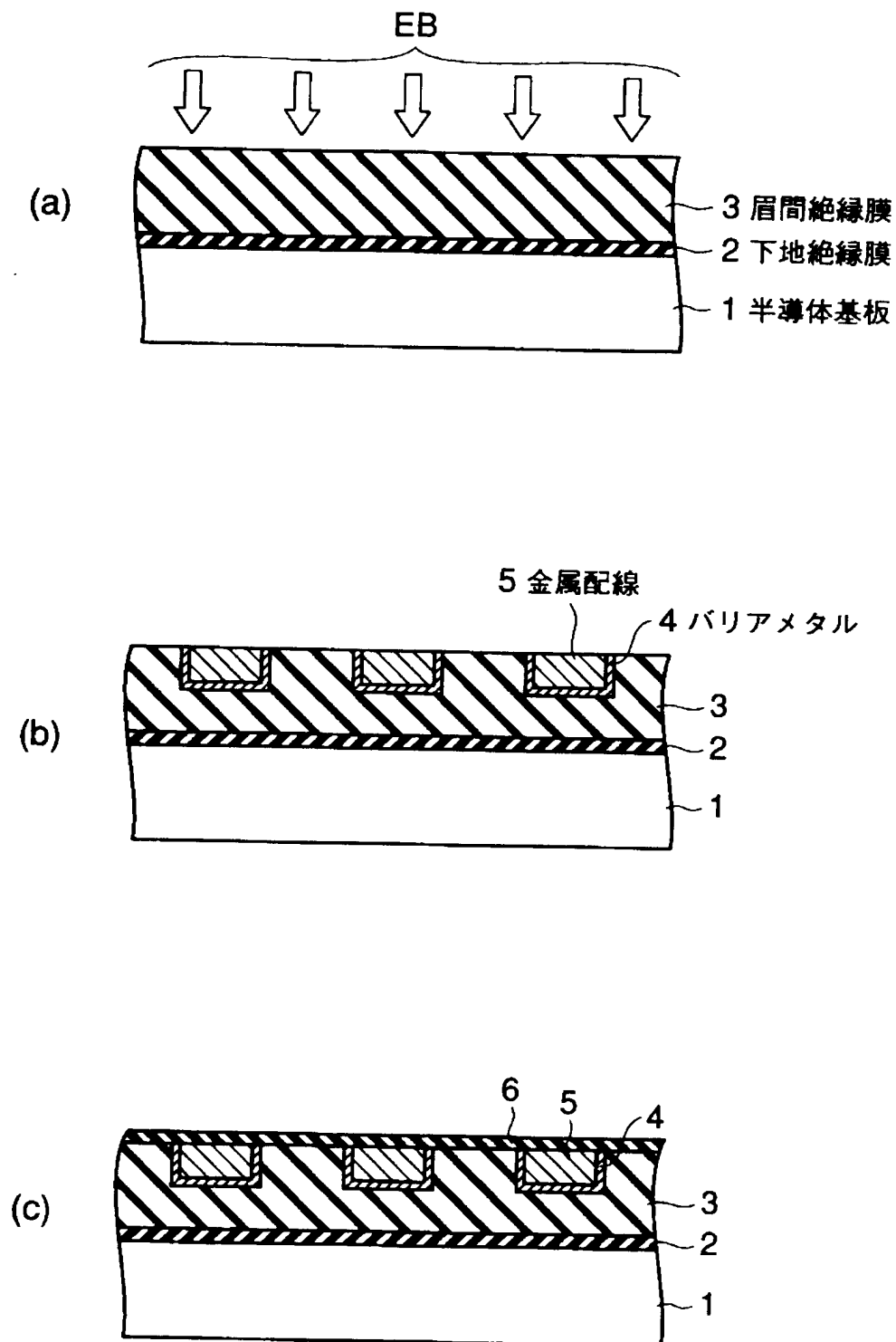
- 1 … 半導体基板
- 2 … 下地絶縁膜
- 3 … 層間絶縁膜
- 4 … バリアメタル
- 5 … 金属配線
- 2 1 … 処理室
- 2 2 … 電子線発生部
- 2 3 … 隔壁
- 2 4 … 電子線
- 2 5 … ホットプレート
- 2 6 … 電子線遮光用マスク
- 2 7 … ポリメチルシロキサン膜
- 1 0 1 … 半導体基板
- 1 0 2 … 下地絶縁膜
- 1 0 3 … バリアメタル
- 1 0 4 … C u 配線
- 1 0 5 … シリコン窒化膜

- 1 0 6 … 層間絶縁膜
- 1 0 7 … ホットプレート
- 1 0 8 … 第 1 層半導体基板
- 1 0 9 … 半導体装置

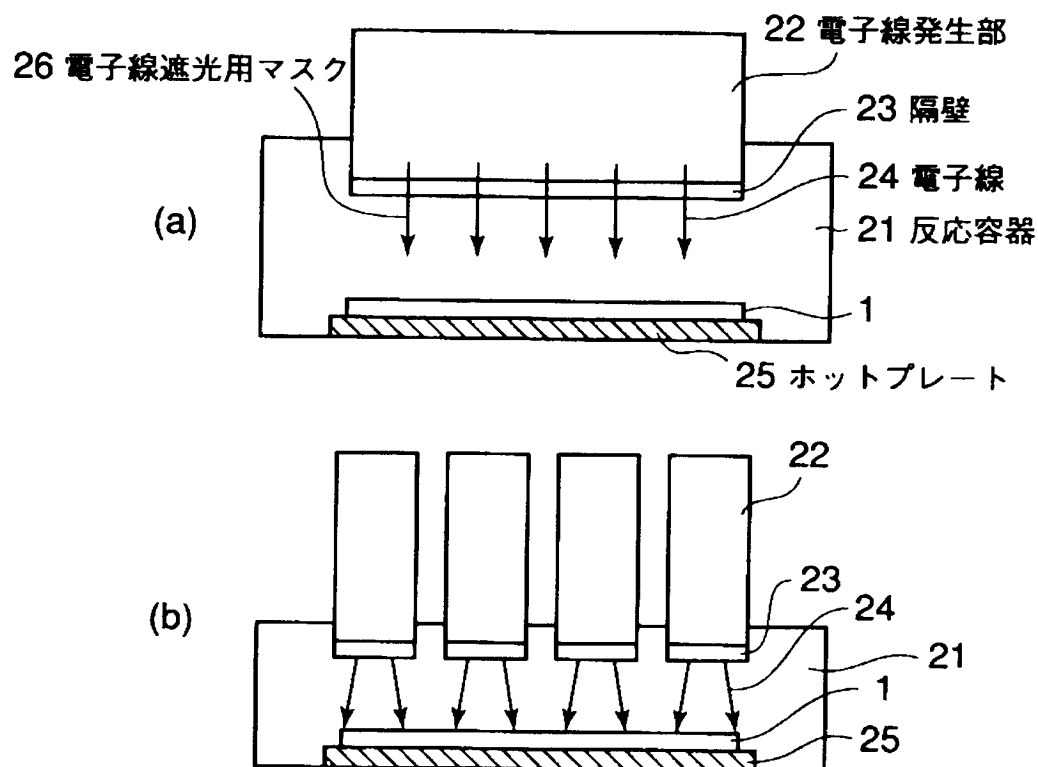
【書類名】

図面

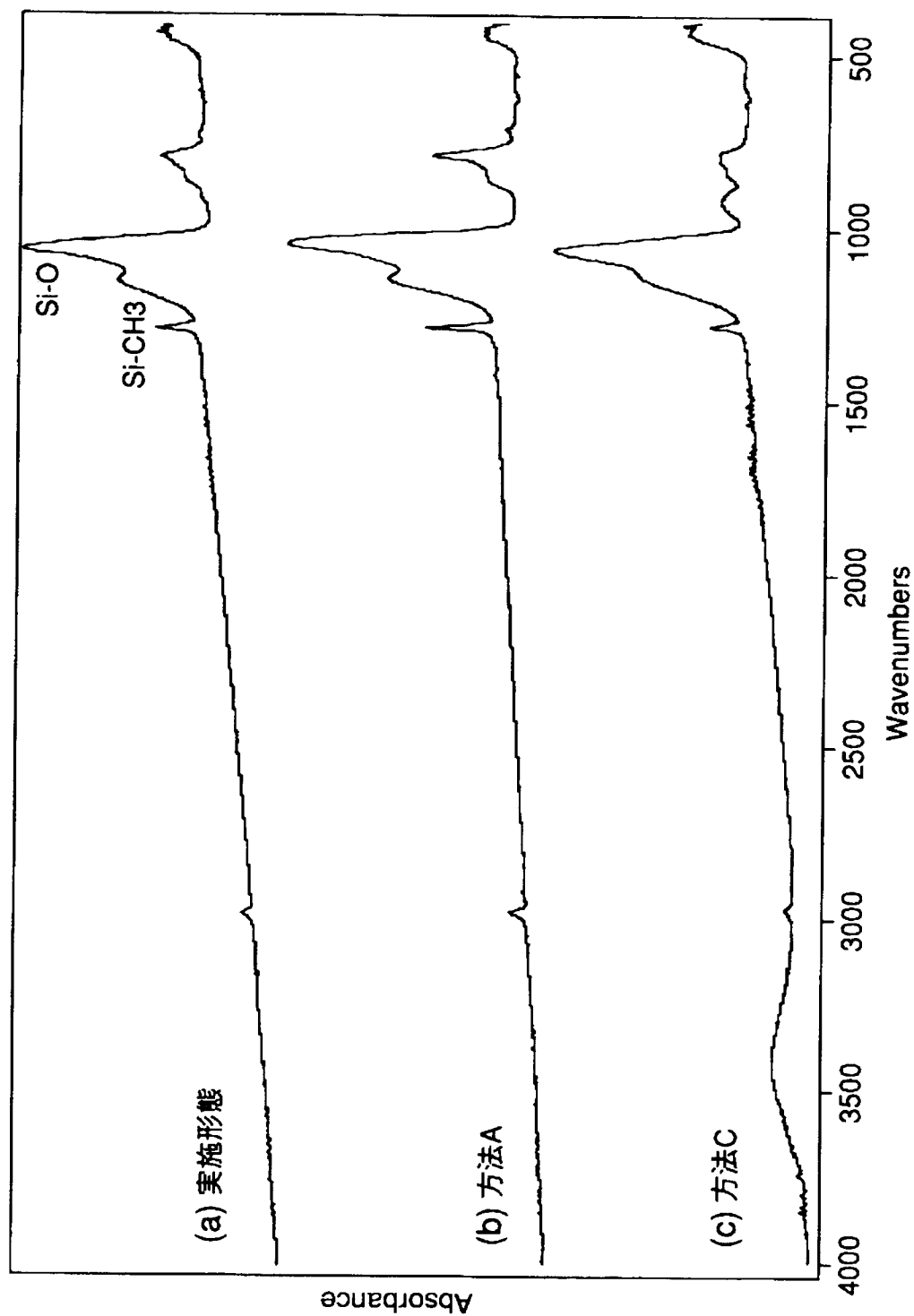
【図 1】



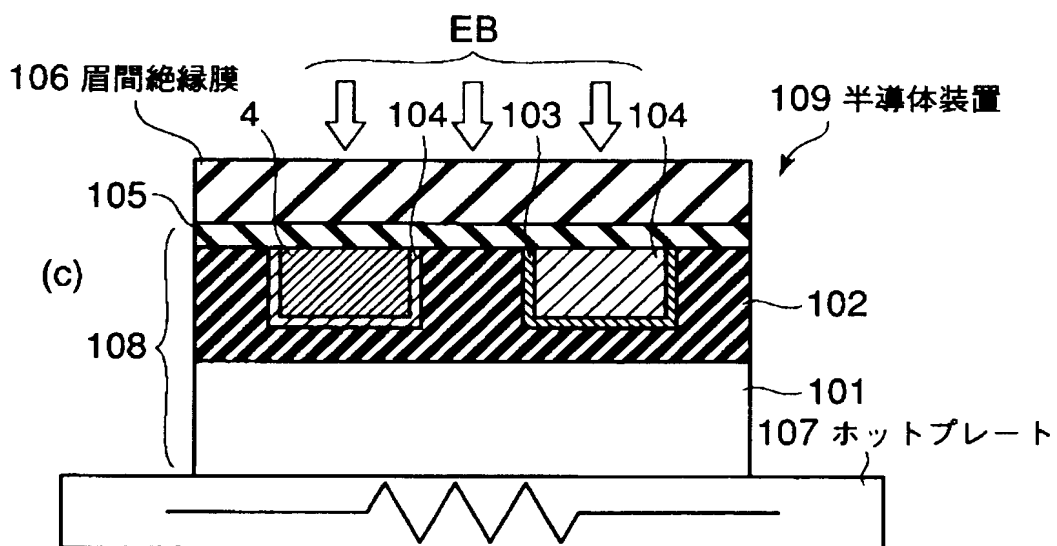
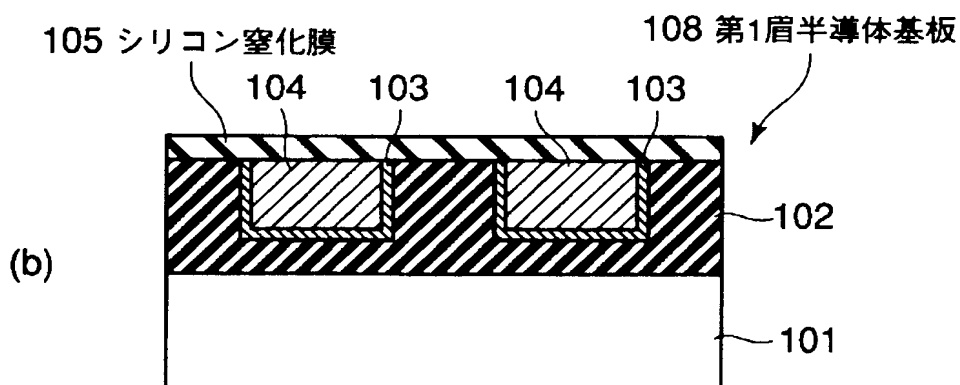
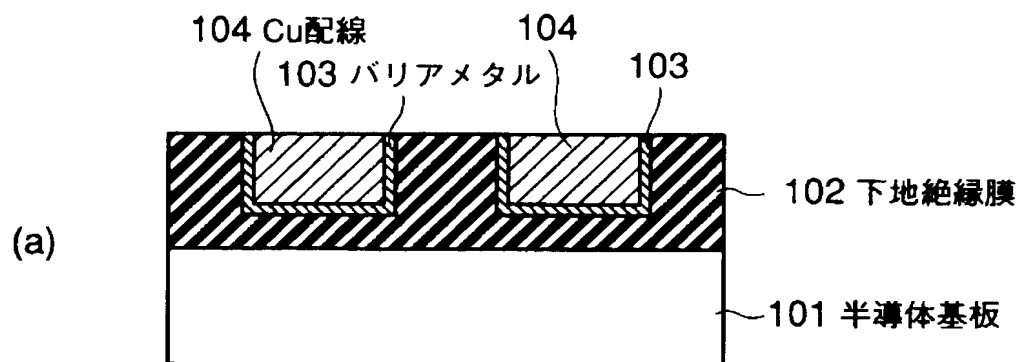
【図 2】



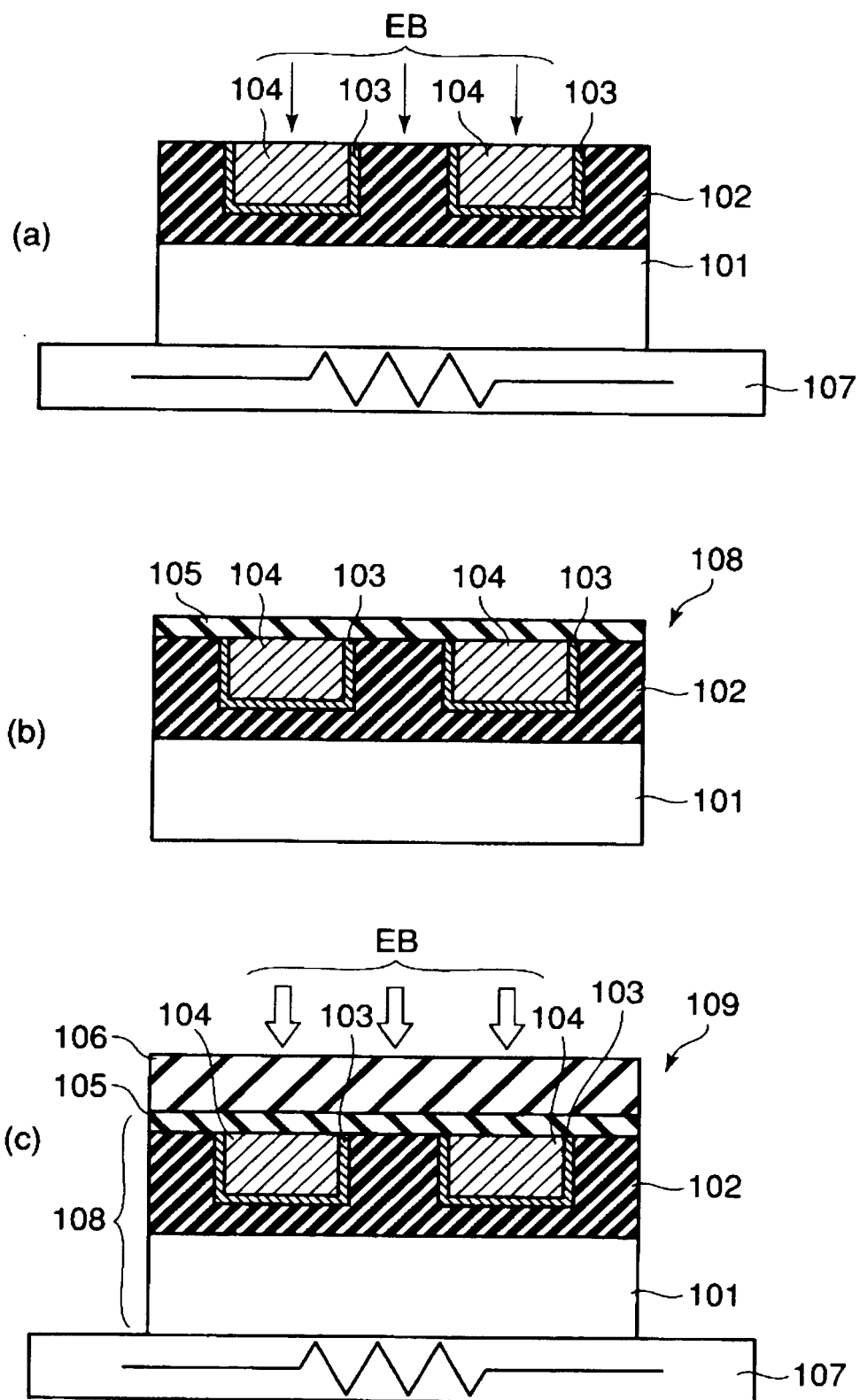
【図 3】



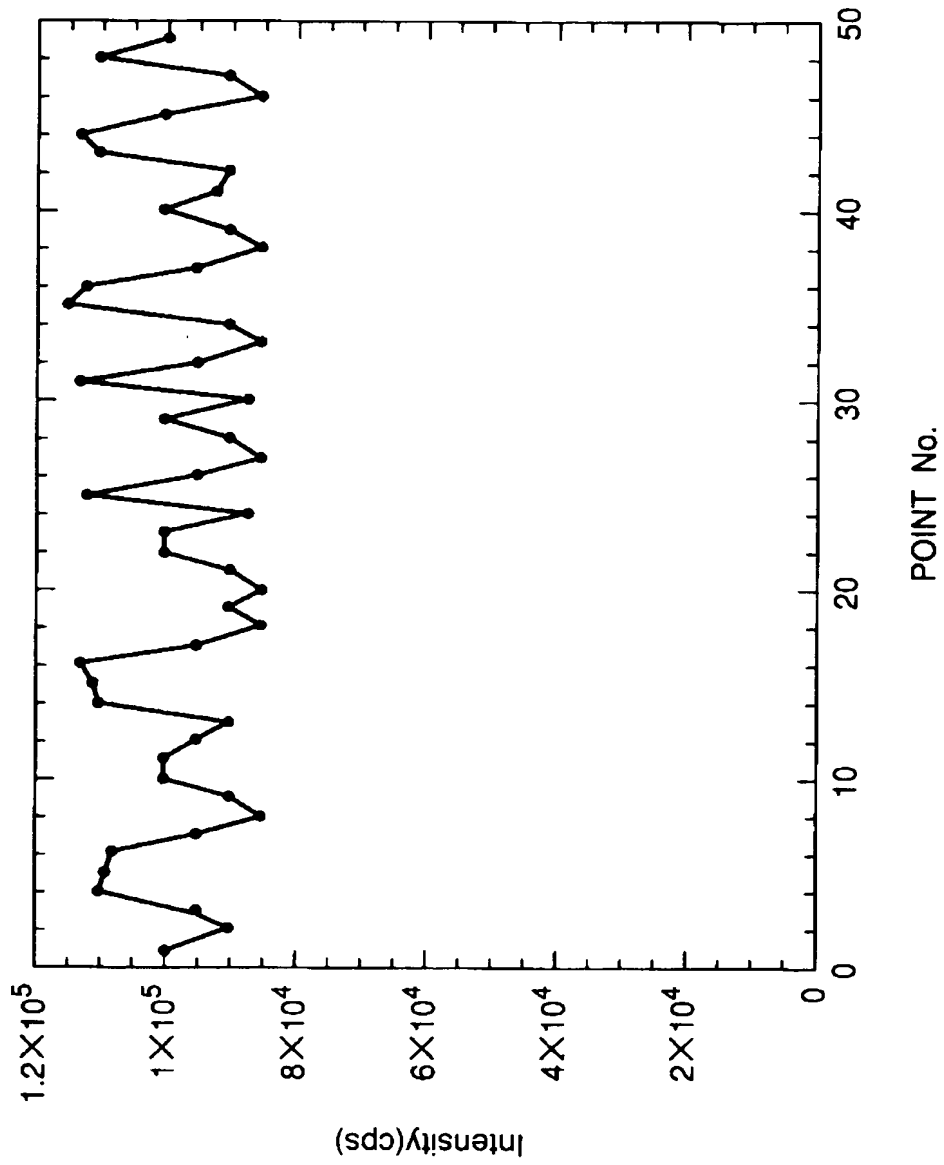
【図 4】



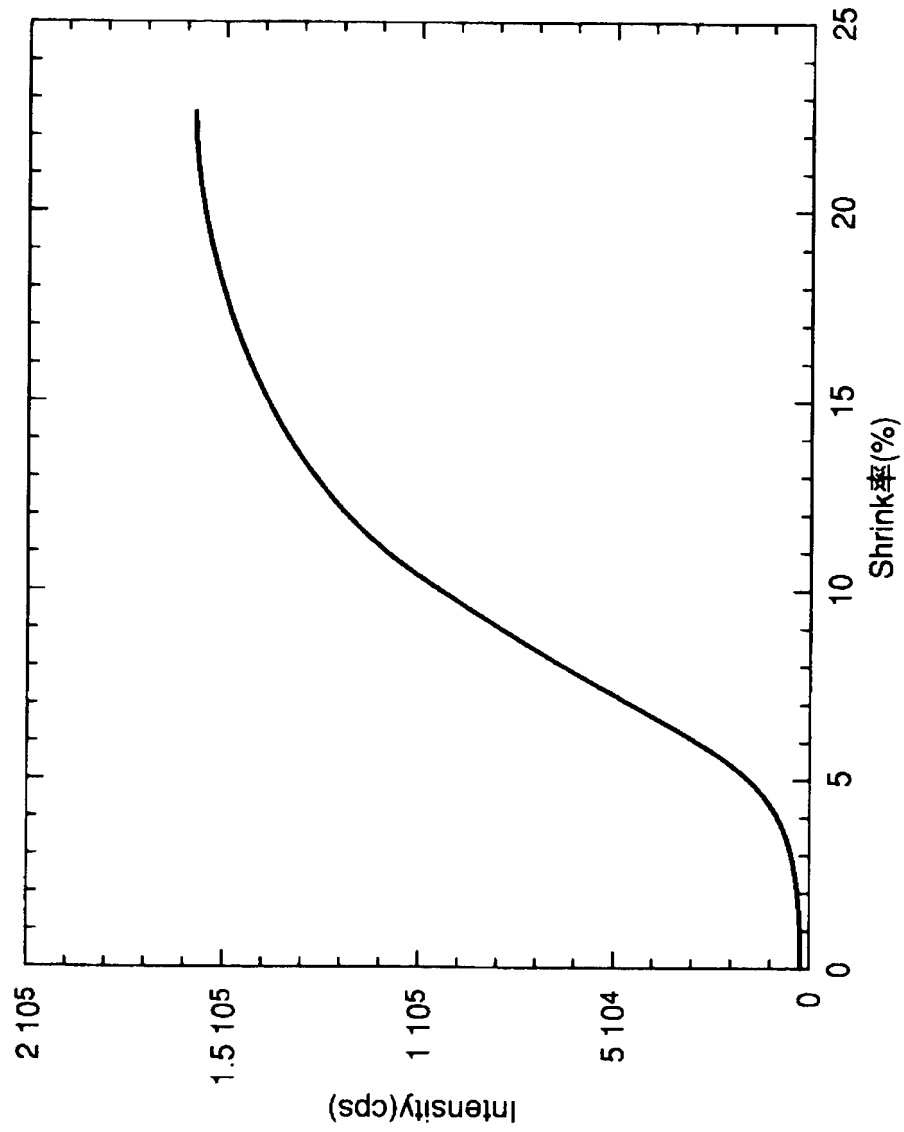
【図 5】



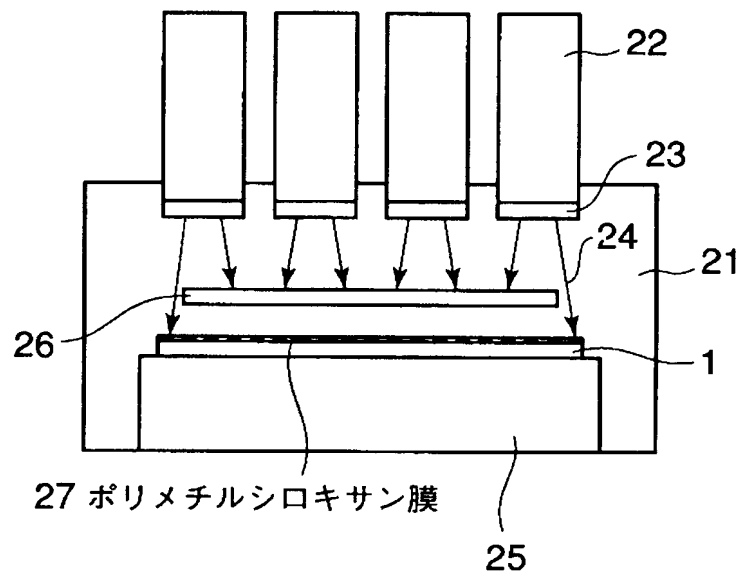
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】誘電率が低く、かつ十分な機械的強度を有する絶縁膜を形成すること。

【解決手段】半導体基板 1 上に層間絶縁膜 3 を構成する物質の前駆体または該物質を含む絶縁膜原料を塗布する。次に、反応容器内で半導体基板 1 を加熱しながら、絶縁膜原料に電子線を照射し、絶縁膜原料を硬化する。このとき、反応容器内の圧力、半導体基板 1 の温度、半導体基板 1 が曝露されるガス種、反応容器内に導入されるガスの流量、半導体基板 1 の位置、および半導体基板 1 に単位時間当たりに入射する電子の量のうちの少なくとも一つを変動させる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 3 2 1 4 4 8
受付番号	5 0 1 0 1 5 4 4 0 3 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 3 年 1 0 月 2 4 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003078
【住所又は居所】	東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社東芝

【代理人】

申請人

【識別番号】	100058479
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内

【氏名又は名称】	鈴江 武彦
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100084618
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内

【氏名又は名称】	村松 貞男
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100068814
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内

【氏名又は名称】	坪井 淳
----------	------

【選任した代理人】

【識別番号】	100092196
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内

【氏名又は名称】	橋本 良郎
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100091351
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】	河野 哲
【選任した代理人】	
【識別番号】	100088683
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内
【氏名又は名称】	中村 誠
【選任した代理人】	
【識別番号】	100070437
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴榮内外 國特許法律事務所内
【氏名又は名称】	河井 将次

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日	2001年 7月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名	株式会社東芝